



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

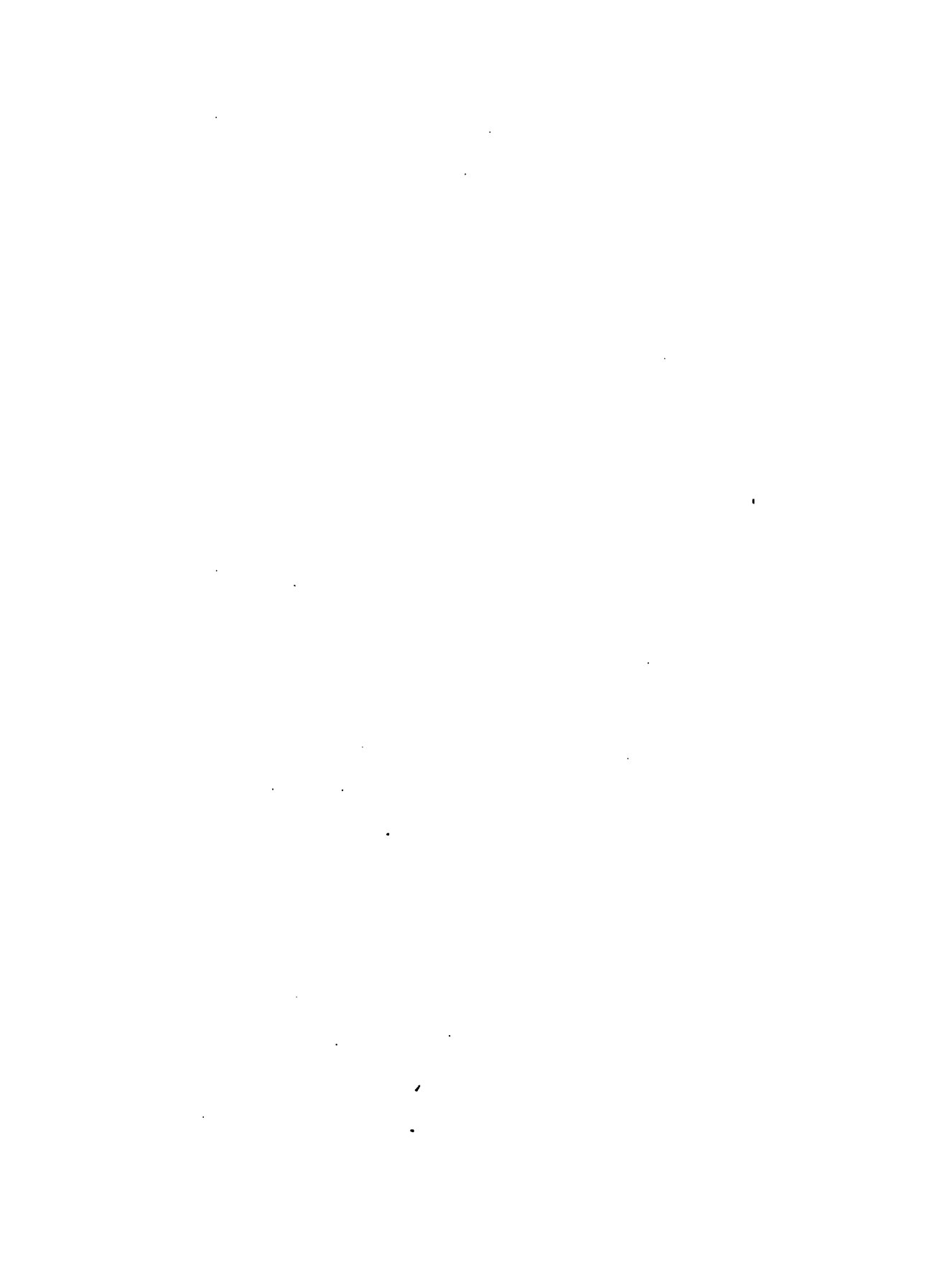
À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

3 6105 003 356 214



Stanford University Libraries





1

10. 4. 04

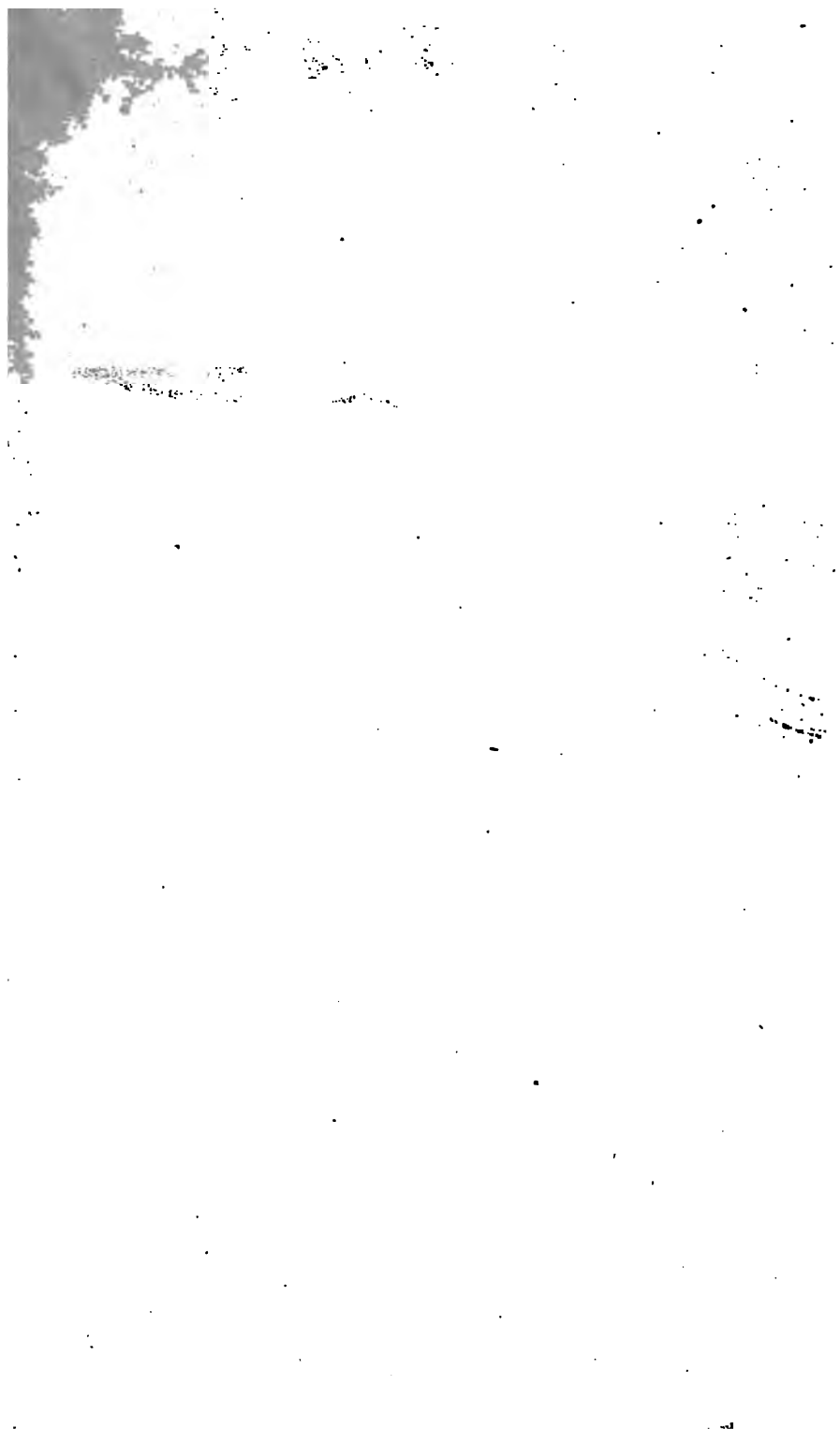
BULLETIN

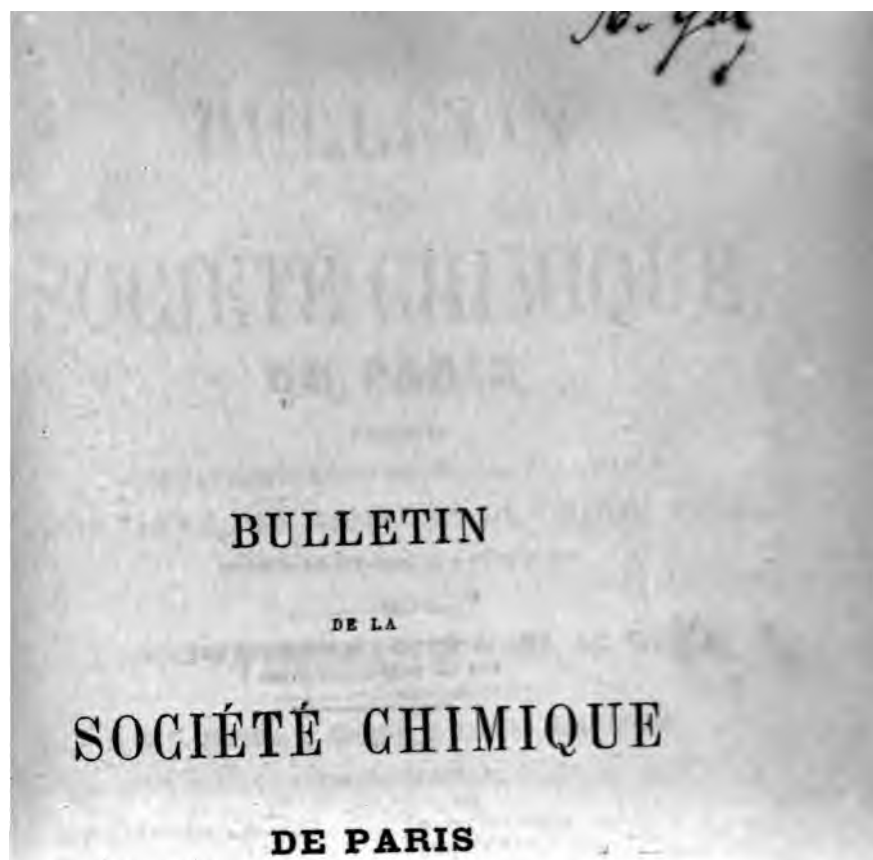
DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS







BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

PARIS — IMPRIMERIE DE FILLET FILS AINÉ
RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

COMPRENANT

OUTRE LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ
L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

J. BOUIS, CH. FRIEDRICH, F. J.

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

C. G. FOSTER, A. GILBERT, A. LIEBEN et A. RICHE

CORRESPONDANTS :

MM.
WILLIAMSON, à Londres.
KEKULÉ, à Gand.
L. SCHISCHKOFF, à Saint-Petersbourg.
A. ROSING, à Christiania.

MM.
V. SAVITSCH (Russie).
FRAPOLLI, à Milan.
ARNAUDON, à Turin.
MUÑOZ DE LUNA, à Madrid.
LOURENÇO, à Lisbonne.

ANNÉE 1863

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C^{ie}

à Paris, 77, Boulevard Saint-Germain

LONDRES, 48, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 15, POST STRASSE

• 1863

LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.

a.38976.

MAR 5 1900

AVIS.

Le conseil de la Société chimique de Paris, avec les rédacteurs et l'éditeur du *Répertoire de chimie pure et appliquée*, a décidé que le *Bulletin de la Société chimique* et le *Répertoire de Chimie pure* formeraient désormais sous le titre de *Bulletin de la Société chimique*, une seule publication confiée aux soins d'un comité de rédaction dont les secrétaires de la Société font partie.

Le *Répertoire de Chimie appliquée* continuera, pour cette année au moins, à former une publication séparée qui sera adressée également aux membres de la Société et aux abonnés.

Le conseil de la Société et l'éditeur espèrent que cette forme de publication permettra de donner plus d'extension et d'importance aux communications faites au sein de la Société, tout en continuant à offrir au lecteur l'intérêt des travaux publiés en France et à l'Étranger.

Paris, 1^{er} Janvier 1883.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE ⁽¹⁾

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la production de l'ozone par un moyen chimique,
par M. R. BÖTTGER (3).

A l'occasion de la publication par M. Schönbein d'un procédé de préparation de l'ozone par l'action du peroxyde de barium sur le permanganate de potasse, M. Böttger rappelle qu'il a fait connaître un fait analogue depuis deux années déjà (3).

Pour produire l'ozone, l'auteur humecte 2 parties de permanganate de potasse en poudre bien sèche avec 3 parties d'acide sulfurique concentré. Le mélange étant introduit dans un flacon, il est facile de s'assurer par l'odeur et par les réactifs de l'ozone que l'air du flacon est fortement ozonisé.

D'après lui, le mélange d'acide sulfurique et de permanganate de potasse est l'oxydant le plus énergique qui soit connu. Il enflamme instantanément par son contact l'alcool, les huiles essentielles et divers autres corps combustibles, et transforme immédiatement les fleurs de soufre en acide sulfurique.

Note sur les acides bromique et iodique et sur le fluor,
par M. H. KAEMMERER (4).

Acides bromique et iodique. Les méthodes ordinaires de préparation de l'acide bromique ne donnent pas, suivant l'auteur, cet acide à l'état

(1) On ne trouvera dans ce numéro que des analyses de mémoires dont quelques-uns seulement ont été présentés à la Société chimique. A partir de février, les comptes rendus des travaux de la Société précéderont les extraits des mémoires publiés en France et à l'Etranger, extraits qui seront présentés, nous l'espérons, d'une manière plus complète que par le passé A. W.

(2) *Poggendorff's Journal der Physik und Chemie*, t. CXVII, p. 188. 1862. N° 9.

(3) *Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M.* 1859-1860.

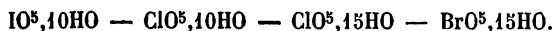
(4) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 452. 1862. N° 7.

de pureté; tous les bromates ont la propriété de n'être pas entièrement décomposés par les acides même forts, et ils restent mélangés avec l'acide bromique.

L'acide bromique peut être obtenu pur par l'action du brome sur le bromate d'argent, et par celle du chlore sur le brome aqueux.

La meilleure méthode de préparation des bromates alcalins consiste à ajouter du brome à une solution concentrée de carbonate alcalin saturée de chlore jusqu'à effervescence commençante. Le chlore se dégage et il reste des bromates presque purs.

L'auteur a reconnu l'existence des divers hydrates



Le premier cristallise à 17° en belles tables paraissant hexagonales.

Les trois acides oxygénés n'élèvent pas le point d'ébullition de l'eau dans laquelle on les a dissous.

Le brome et le chlore n'exercent aucune action sur l'acide iodique anhydre ou dissous dans divers véhicules, ni sur ses sels. Au contraire, l'iode décompose toujours et facilement les acides chlorique et bromique en formant de l'acide iodique. Le brome agit très-difficilement sur l'acide chlorique.

Par la réaction de l'acide éthylsulfurique sur les sels de potasse et de baryte des trois acides précédents, l'auteur a obtenu des corps organiques qu'il envisage comme leurs éthers, mais qu'il n'a pu encore étudier.

Fluor. Ayant préparé et desséché avec le plus grand soin du fluorure d'argent, et ayant fait agir sur ce composé divers chlorures, bromures ou iodures non métalliques ou organiques, M. Kämmerer a reconnu que les fluorures ainsi obtenus par double décomposition n'attaquent le verre qu'à la faveur de l'humidité.

Il pense avoir réussi à isoler le fluor de la manière suivante : dans un tube parfaitement desséché, il a introduit de l'iode sec et un petit tube bouché à l'émeri, rempli de fluorure d'argent en excès. Il a scellé le tube après en avoir chassé l'air par la vapeur d'iode, et, après avoir brisé dans l'intérieur le petit tube à fluorure d'argent, il a chauffé l'appareil à 70 ou 80°. Au bout de 24 heures, tout l'iode avait disparu ; le tube était resté parfaitement transparent, et son contenu était incolore. On a pu l'ouvrir sur le mercure et transvaser le gaz dans un eudiomètre, dans lequel il a été rapidement absorbé par un fragment de potasse. Après absorption du gaz, on n'a pu découvrir dans la potasse aucune trace de silice ou d'iode. L'oxygène déplacé par le fluor s'était combiné avec la potasse ou avec l'eau pour former du peroxyde

de potassium et d'hydrogène. Le tube était complètement rempli.

Ces faits sont étranges, mais l'auteur n'est pas parvenu à isoler du fluor. Il rappelle que M. E. Berzélius avait annoncé que ce gaz n'existait pas le jour et pouvait exister la nuit.

Il se propose de rechercher les propriétés du fluor la nuit et le brome.

Sur l'acide sulfurique et l'acide sulfureux en solution aqueuse.
par M. J. J. ROBERT.

Beaucoup de chimistes ont été occupés de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux dissous dans l'eau. On a étudié les propriétés de la dissolution du zinc et de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux et l'on a pu constater de ce fait. Il y a des expériences de l'auteur, la réaction de l'acide hyposulfureux et de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux.

Le zinc se dissout dans l'acide sulfurique et l'acide sulfureux. L'hydrogène est produit et l'acide sulfurique est en eau et acide sulfureux. L'acide sulfurique est en eau et acide sulfureux, de l'acide pentasulfurique et de l'acide sulfurique. On a vu qu'il existe dans la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux y reste un certain état d'acide sulfurique. L'acide sulfurique et l'acide sulfureux, acide hyposulfureux et acide sulfurique. L'acide sulfurique et l'acide sulfureux peut donner une nouvelle partie d'acide sulfurique.

La présence de l'acide pentasulfurique dans la solution aqueuse est démontrée par la propriété de la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux. On a vu qu'il existe dans la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux. L'acide hyposulfureux se dissout dans la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux.

La même solution réagit avec l'acide sulfurique et l'acide sulfureux.

Ces réactions ne se produisent pas avec la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux. Il faut aussi remarquer que la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux est très instable et qu'elle doit être renouvelée.

Incidentellement l'auteur a fait quelques observations sur les réactions capables de réduire l'indigo. On a vu qu'il est possible de réduire l'indigo par la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux. On a vu qu'il est possible de réduire l'indigo par la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux. On a vu qu'il est possible de réduire l'indigo par la solution aqueuse de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux.

(1) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, 1840, 41, 333-334.

Sur l'extraction du rubidium, par M. R. BUNSEN (1).

Certaines lépidolithes renferment plus de 1 % de rubidium; les résidus du traitement de ces minéraux pour l'extraction de la lithine fournissent une source abondante du nouveau métal. M. Bunsen a reçu de M. O. Struve, de Leipzig, 15 kilogrammes de pareils résidus, qui renfermaient :

Chlorure de sodium	35,77
Chlorure de potassium	33,37
Chlorure de rubidium	19,75
Chlorure de lithium	0,19
Chlorure de césium	traces
Chlorure de strontium	traces
Eau	10,92
	100,00

L'extraction du chlorure de rubidium se fait de la manière suivante : 1 kilogramme du mélange est dissous dans 2,5 litres d'eau, et la solution est précipitée à froid par 30 grammes de platine dissous dans l'eau régale. Quand le précipité s'est complètement déposé, la liqueur surnageante est décantée, et le précipité est traité 25 fois de suite par de petites portions d'eau bouillante (en tout environ 1^l,5). Ces eaux de lavage sont réunies, encore chaudes, à la liqueur décantée. Il se produit dans celle-ci une nouvelle précipitation. La liqueur surnageante est décantée une seconde fois et évaporée jusqu'à son volume primitif (2^l,5).

Le précipité platinique lavé est réduit par l'hydrogène à une température *inférieure au rouge*, et le platine qui en provient est redissous dans l'eau régale et ajouté de nouveau à la liqueur, qui se trouve ainsi dans les mêmes conditions qu'au commencement de l'opération. A ce moment on reprend la série des manipulations comme il vient d'être dit, et on les répète ainsi sept ou huit fois.

De la sorte, avec 30 grammes de platine, on extrait plus de 250 grammes de chlorure de rubidium renfermant encore de 3 à 4 % de chlorure de potassium et une petite quantité de chlorure de césium. Pour enlever ces impuretés, on dissout séparément 36 grammes du sel et 30 grammes de platine transformés en chlorure, chacun dans un litre d'eau, et on mélange les deux solutions après les avoir chauffées à l'é-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 347. [Nouv. sér., t. XLVI.] Juin 1862.

bullition. Par le refroidissement jusqu'à 40°, il se sépare un précipité sableux facile à laver par décantation avec de l'eau à 40 ou 50°. Ainsi lavé, le précipité est réduit dans un courant d'hydrogène, et le chlorure est traité de nouveau de la même manière, jusqu'à ce que la raie du potassium ne se montre plus lorsqu'on examine le produit au spectroscope.

Il reste encore dans le chlorure de rubidium une petite quantité de césium. Pour l'en débarrasser, on transforme ce chlorure en sulfate; on précipite l'acide sulfurique par l'hydrate de baryte en léger excès, et on évapore l'hydrate d'oxyde de rubidium à sec, dans une capsule d'argent, avec du carbonate d'ammoniaque. On dessèche le carbonate de rubidium, séparé par filtration d'une petite quantité de carbonate de baryte, et on le reprend à 20 ou 30 reprises par l'alcool absolu bouillant. Le carbonate de césium se dissout, laissant le carbonate de rubidium pur.

Il est inutile de chercher à appauvrir le mélange primitif en chlorure de potassium et en chlorure de sodium par cristallisation.

Sur l'azoture de magnésium et l'affinité de l'azote pour les métaux,
par MM. F. BRIEGLEZ et A. GEUTHER (1).

Les belles recherches de MM. F. Wöhler et H. Sainte-Claire Deville ont démontré que l'azote pouvait s'unir directement au bore, au silicium et au titane en formant des composés stables. Les expériences des auteurs viennent augmenter la liste des corps susceptibles de s'unir directement à l'azote en vertu d'une affinité spéciale.

Azoture de magnésium. Le mode de préparation auquel les auteurs se sont arrêtés consiste à faire arriver sur le magnésium pur, préparé par la méthode de MM. H. Deville et Caron, et préalablement divisé, un courant rapide d'azote pur et sec, en élevant aussi rapidement que possible la température. Le métal est contenu dans une nacelle de porcelaine placée elle-même dans un tube de porcelaine chauffé dans un fourneau à vent. L'expérience étant conduite avec précaution, on obtient de l'azoture de magnésium mêlé d'une faible quantité de magnésie et d'une très-petite quantité de silicium réduit, en poudre noire (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 228. [Nouv. sér., t. XLVII.] 1862.

(2) MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron avaient déjà signalé l'existence d'un azoture de magnésium cristallisé $AzMg^3$ qui se produit dans la préparation même du magnésium. (*Comptes rendus*, t. XLV, p. 394. 1857).

F. L.

Propriétés de l'azoture de magnésium. L'azoture de magnésium à la température ordinaire se présente en masse amorphe d'un jaune verdâtre qui paraît d'un jaune-brun à une température élevée. Il est décomposé au rouge avec incandescence dans un courant d'oxygène sec. A l'air humide il se change peu à peu en magnésie en dégageant de l'ammoniaque. Plongé dans l'eau, il se décompose immédiatement avec élévation de température; l'eau peut être échauffée par là jusqu'à l'ébullition. Les acides étendus transforment l'azoture de magnésium en sel de magnésie et en sel ammoniacal. L'acide chlorhydrique concentré, l'acide azotique fumant agissent de même. L'acide sulfurique concentré n'agit pas sensiblement à froid; à chaud il y a réaction, il se forme du sulfate de magnésie et du sulfate d'ammoniaque, et il y a dégagement d'acide sulfureux. Le chlore sec attaque à peine l'azoture de magnésium; à chaud il y a réaction avec incandescence. L'acide sulfhydrique sec le décompose au rouge naissant; il se forme du sulfure d'ammonium qui cristallise dans les parties froides du tube, et du sulfure de magnésium blanc grisâtre qui reste en place. L'acide carbonique sec ou l'oxyde de carbone pareillement sec décompose l'azoture de magnésium à la température du fourneau à vent; et il se forme de la magnésie, du charbon et du cyanogène. Lorsqu'on fait réagir à chaud les vapeurs de perchlore de phosphore sur l'azoture de magnésium, dans une atmosphère d'azote, il se forme du chlorure de magnésium et un azoture de phosphore dont la formule la plus probable est Ph^3Az^5 . Ce composé reste sous forme d'une poudre d'un blanc grisâtre lorsqu'on traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique étendu.

L'azoture de magnésium est sans action sur l'alcool absolu et sur l'iodure d'éthyle.

L'analyse de l'azoture de magnésium a été faite en le transformant par l'acide chlorhydrique étendu en chlorure de magnésium et en chlorhydrate d'ammoniaque. L'azote a été déduit du poids du chlorure de platine ammoniacal; la magnésie du poids du pyrophosphate de magnésie. En défalquant la petite quantité de silicium et de magnésie contenue dans la matière analysée, on a :

		Calculé.	Trouvé.	
Mg ³	36	72	72,7	73,4
Az	14	28	27,3	26,6

La formule de l'azoture de magnésium est AzMg^3 .

Suivant les auteurs, le fer pur réduit par l'hydrogène peut absorber

l'azote à une température même très-élevée, avec une augmentation de poids de 1,33 pour % environ. Le produit obtenu dégage de l'ammoniaque par la potasse.

L'aluminium absorbe quelques centièmes d'azote.

Le chrome préparé par la méthode de M. Wöhler, en faisant réagir le zinc sur le sesquichlorure de chrome violet, absorbe l'azote au rouge; l'absorption est considérable à la température d'un fourneau à vent.

Le produit obtenu a été traité par l'acide chlorhydrique. Le résidu noir, lavé et desséché, possède les propriétés assignées par M. Ufer à l'azoture de chrome, obtenu par la réaction du gaz ammoniac sec sur le sesquichlorure de chrome anhydre. Son analyse conduit à la formule Cr^2Az .

**Sur la décomposition du chlorate de potasse
à une basse température en présence du peroxyde de manganèse,
par M. E. WIEDEMHOOLD (1).**

L'auteur s'est proposé d'étudier la décomposition catalytique du chlorate de potasse en présence des oxydes de manganèse et de cuivre. Il a reconnu d'abord, contrairement à une hypothèse de M. Schönbein, que les corps oxygénés ne sont pas seuls susceptibles de déterminer cette décomposition; la mousse de platine jouit de la même propriété.

La température à laquelle un mélange intime de 2 parties de chlorate de potasse avec une partie de peroxyde de manganèse artificiel commence à dégager de l'oxygène, est comprise entre 200 et 205°. Le même phénomène se produit à 230° pour le mélange, dans les mêmes proportions de chlorate, avec l'oxyde de cuivre; avec le noir de platine ou le peroxyde de manganèse naturel, à 260°-270, et avec le peroxyde de plomb, à 280°-285°.

L'auteur pense que l'action de ces divers corps est due peut-être à leur grand pouvoir absorbant pour la chaleur. Il attribue aussi un rôle au volume relatif des substances catalysantes.

Un fait intéressant qu'il a observé, c'est l'élévation de la température du mélange au moment où le bain métallique dans lequel était plongée la cornue atteignait 250° pour le mélange de chlorate et de peroxyde de manganèse, et 290° pour celui de chlorate et d'oxyde de cuivre.

Dans toutes ces décompositions, il ne se produit pas de perchlorate de potasse.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxvi, p. 171. 1862. N° 5.

Sur les polysulfures de strontium et de calcium,
par M. E. SCHÖNE (1).

Le tétrasulfure de strontium peut être obtenu cristallisé avec 6 molécules d'eau lorsqu'on dissout dans l'eau 1 équivalent de sulfure de strontium avec 3 équivalents de soufre, et qu'on évapore la solution dans le vide à une température ne dépassant pas 17°.

Les cristaux et la solution concentrée sont très-hygroscopiques.

Lorsqu'on évapore la solution dans le vide à une température qui dépasse 17°, on voit s'y déposer des mamelons d'un jaune clair qui contiennent $\text{SrS}^4 + 2\text{HO}$.

Ayant précipité par l'alcool fort la solution concentrée de tétrasulfure de strontium, ayant décanté la liqueur surnageante et l'ayant abandonnée dans un vase imparfaitement bouché, l'auteur a obtenu des cristaux rhomboédriques d'un rouge-brun qu'il regarde comme identiques avec ceux décrits par Gay-Lussac et produits par l'oxydation à l'air d'une solution de sulfure de strontium. Gay-Lussac avait admis que ces cristaux étaient du bisulfure de strontium. M. Schöne, d'après ses analyses, leur attribue la formule $\text{SrO}, \text{SrS}^4 + 12\text{HO}$. Ils sont décomposables par l'eau.

Le tétrasulfure de strontium dissout à froid encore un équivalent de soufre, et davantage à chaud. Mais lorsque la solution est évaporée dans le vide, il se dépose du soufre et du tétrasulfure.

On n'a pas réussi à obtenir par voie humide des combinaisons moins sulfurées que le tétrasulfure.

Les solutions de polysulfure de calcium ne donnent pas de cristaux par l'évaporation. Le sulfure en dissolution est toujours du tétrasulfure, comme pour le barium et le strontium.

D'après Herschell (2), lorsqu'on fait bouillir 3 parties de chaux vive avec 1 partie de soufre et 20 parties d'eau pendant une heure, on voit se produire, au bout de quelques jours, des cristaux aciculaires jaune-orangé renfermant $2\text{CaO}, \text{CaS}^2 + 4\text{HO}$. L'auteur a préparé ces cristaux et les a analysés : il leur attribue la formule $3\text{CaO}, \text{CaS}^4 + 12\text{HO}$. L'eau les décompose.

Il a aussi analysé un autre oxysulfure de calcium obtenu par Buchner (3) et plus tard par M. H. Rose (4). Il l'a préparé en suivant le

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxvii, p. 58. 1862. N° 9.

(2) *Edinburgh philosophical Journal*, t. 1, p. 8.

(3) *Schweigger, Journal für Chemie und Physik*, t. xvi, p. 397.

(4) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. lv, p. 433.

procédé indiqué par ce dernier chimiste, c'est-à-dire en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un lait de chaux pendant plusieurs jours, filtrant et abandonnant dans un vase mal bouché. La liqueur n'ayant pas donné de cristaux a été concentrée, puis abandonnée de nouveau. Elle s'est remplie de beaux prismes d'un jaune-orangé, auxquels l'auteur assigne la formule $4\text{CaO}, \text{CaS}^4 + 18\text{HO}$.

Le quart seulement du soufre se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré quand on décompose cet oxysulfure par l'acide chlorhydrique.

Les cristaux se décomposent, même à l'abri de l'air, en devenant blancs.

La présence de l'hyposulfite de chaux paraît nécessaire pour favoriser la production des cristaux d'Herschell, et celle du sulfhydrate de sulfure de calcium pour les cristaux de Buchner.

De l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de cuivre,

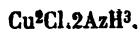
par M. P. P. DEHÉRAIN (1) [3^e partie].

I. Le gaz ammoniac sec, en agissant sur le protochlorure de cuivre anhydre placé dans une cornue, donne trois combinaisons différentes, suivant la température.

Quand on chauffe légèrement on obtient une combinaison noire non cristallisée $2\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3$, qui, dissoute dans l'acide chlorhydrique, donne un chlorosel cristallisé en prismes $2\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$.

A froid on obtient le composé $\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3$, qui donne avec l'acide chlorhydrique un chlorosel en belles aiguilles blanches qu'on ne peut conserver que dans leur eau-mère tant elles sont altérables; ce sel a pour formule $\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$.

En prolongeant l'action du gaz ammoniac on obtient une autre combinaison fort peu stable, qui a probablement pour formule



car M. Arnould a obtenu le chlorosel correspondant $\text{Cu}^2\text{Cl}, 2\text{AzH}^4\text{Cl}, \text{HO}$, corps cristallisé en aiguilles brunes.

Si l'on fait bouillir du protochlorure de cuivre en dissolution dans l'acide chlorhydrique avec un très-faible excès d'ammoniaque, on obtient de beaux cristaux blancs dont la composition est représentée par la formule $\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^3, 2\text{HO}$; traités par l'acide chlorhydrique, ils fournissent la combinaison $\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$ déjà indiquée plus haut.

Quand on fait bouillir du chlorhydrate d'ammoniaque avec de

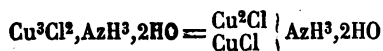
(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 807.

l'oxyde de cuivre et du cuivre en excès, on obtient des paillettes blanches dont la composition est donnée par la formule



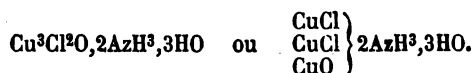
Ces paillettes donnent avec l'acide chlorhydrique le composé prismatique $2\text{Cu}^2\text{Cl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$.

Il est difficile d'obtenir cette combinaison pure; elle est souvent mêlée à un autre composé



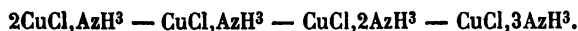
qui cristallise en paillettes violettes.

II. Par l'action de l'oxygène sur le protochlorure de cuivre ammoniacal, il se forme des aiguilles bleues très-altérables qui ont la composition suivante :



C'est ce corps qui se forme lorsqu'on absorbe l'oxygène par le chlorure de cuivre ammoniacal.

III. Le bichlorure de cuivre donne avec le gaz ammoniac sec les quatre combinaisons suivantes :



Elles correspondent à quatre chlorosels; les deux premières peuvent être seules transformées directement en chlorosels par l'acide chlorhydrique. Les deux autres chlorosels s'obtiennent directement avec les deux chlorures. L'un d'eux, le composé $\text{CuCl}, 2\text{AzH}^4\text{Cl}$, prend en cristallisant 3 ou 4 équivalents d'eau. Dans le premier cas il est cristallisé en octaèdres bleus transparents; dans le second cas il constitue des dodécaèdres rhomboidaux bleus opaques.

Sur le vermillon d'antimoine, par M. AKERMAN (1).

M. Rieckher a fait voir que ce produit n'est autre chose qu'un sulfure d'antimoine. Suivant que la précipitation de la solution acide de chlorure d'antimoine par l'hyposulfite de soude s'opère dans des liqueurs plus ou moins concentrées à chaud ou à froid, etc., la compo-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVI, p. 57, 1862. N° 9. — *Oefvers. af Akad. Foerhandl.* 1861, p. 235.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

tion et la couleur des précipités obtenus varient considérablement. L'auteur a étudié particulièrement l'influence de ces circonstances et a analysé trois produits obtenus :

Le premier, à froid avec une solution faiblement acide de chlorure d'antimoine en excès; le précipité était noir.

Le deuxième, à froid avec la même solution antimonique et un excès d'hyposulfite de soude; le précipité était vermillon.

Le troisième était un précipité rouge foncé obtenu en versant la liqueur antimonique dans un excès d'hyposulfite bouillant sans prolonger longtemps l'ébullition. Tous ces précipités renfermaient de l'oxychlorure d'antimoine que l'on a dissous par l'acide chlorhydrique froid. On a enlevé le soufre résiduel à l'aide de l'essence de térébenthine. Ainsi purifiés, les précipités, malgré leur différence de couleur, avaient une composition chimique identique et répondant à la formule SbS_3 .

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Constitution chimique des lacs à natron, par M. Edm. WILLM (1)

Eau des lacs.

Cette eau est alcaline, et son alcalinité croît quand on la fait bouillir avec le dépôt auquel elle est mélangée. Elle est colorée en jaune. Elle ne précipite pas les sels de magnésie, ce qui indique que la soude y est à l'état de bicarbonate de soude.

Elle précipite abondamment les eaux de chaux et de baryte ainsi que l'oxalate d'ammoniaque avant d'avoir été portée à l'ébullition.

Composition rapportée à 1 litre d'eau :

Carbonate de chaux	0,375	} dissous à l'état de bicarbonate.
— de magnésie	0,531	
— de soude	1,373	
Chlorure de sodium	1,798	
Silice	0,057	
Alumine et peroxyde de fer	0,063	
Matières organiques et perte	0,210	
Résidu par litre	4,407	

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. LXVI, p. 163.

Dépôt terreux des lacs à natron.

Il est noir à l'état humide et devient plus clair par la dessiccation. On l'a desséché à 120° pour l'analyser. Le dépôt présente la composition suivante :

Perte au feu (acide carbonique et matières organiques, moins l'azote)	6,69
Azote	0,11
Silice (quartz), mica	77,20
Alumine et peroxyde de fer	11,15
Acide phosphorique	0,65
Chaux	1,90
Magnésie	0,20
Soude	0,30
Ac. chlorhydrique et autres matières non dosées (portion soluble dans l'eau)	1,80
	100,00

Terre stérile avoisinant les lacs à natron.

Elle est jaune, siliceuse, alcaline. On y reconnaît aisément le quartz et le mica. Une fois séchée à 120° elle perd 16,30 % par la calcination.

Voici les résultats de l'analyse ramenée à 100 parties de terre séchée à 120°.

Matière organique, moins l'azote	14,75
Acide carbonique uni à la soude	1,29
Azote	0,26
Silice (quartz, mica)	51,35
Alumine et peroxyde de fer	9,62
Acide phosphorique	0,58
Chaux combinée à de la silice	1,40
Sulfate de chaux	3,91
Chlorure de sodium	13,45
— de magnésium	1,36
— de calcium	0,42
Soude à l'état de carbonate	1,82
	100,21

Analyse des eaux-mères iodurées de Dessa-Molong (Java),
par M. E. H. DE BAUMHAUER (1).

Les eaux-mères de la source salée de Dessa-Molong, district de Gœnong Kending, résidence de Scerabaya, Ile de Java, seront envoyées en Europe pour être employées en médecine.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxvi, p. 365. 1862. N° 6.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Le liquide analysé par M. de Baumhauer était brun et limpide
densité était de 1,233 à 15°.

Il renfermait dans un kilogramme :

Chlorure de sodium	232,51
Carbonate de soude	18,53
Chlorure de potassium	9,58
Sulfate de soude	2,58
Iodure de sodium	4,17
Bromure de sodium	6,19
Soude combinée à des acides organiques	4,66
Peroxyde de fer	traces
Magnésie	—
Lithine	—
Matières organiques et pertes	7,70
	285,92

Examen chimique de la météorite d'Uden,
par MM. E. H. DE BAUMHAUER et F. SEELHEIM (1).

La météorite d'Uden (province du Brabant septentrional) est tombée le 12 juin 1840. Elle pesait environ 720 grammes et en pèse encore 689,3 après qu'on en a détaché plusieurs fragments. Elle ne paraît pas être un fragment d'une pierre plus grande, mais est arrondie et entourée de toutes parts d'une croûte noire fondue. Au moment de sa chute, elle était trop chaude pour qu'on pût la tenir dans la main.

L'analyse a donné les nombres suivants pour la masse grise intérieure :

		Oxygène.	
Partie attirable au barreau aimanté	Pyrite magnétique Fer métallique nickélifère }	4,73 10,75	
Silicate soluble dans les acides 55,28	Silice	20,71	10,42
	Protoxyde de fer	18,36	
	Magnésie	15,49	
	Protoxyde de manganèse	0,43	
	Protoxyde de nickel	0,29	
Silicate insoluble 40,91	Silice	23,87	12,40
	Magnésie	5,18	
	Protoxyde de fer	4,05	5,94
	Chaux	2,28	
	Alumine	4,10	
	Soude	0,94	
	Potasse	0,49	
	Fer chromé	0,76	
	Pyrite	0,72	
		99,44	

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxvi, p. 184. 1862. N° 5.

La météorite d'Uden est donc formée d'un mélange de fer nickélifère, de pyrite, de pyrite magnétique, de fer chromé, de péridot et d'un mélange de silicates indécomposables, qui sont probablement de l'albite et de l'amphibole.

Les auteurs ont aussi examiné une substance qui avait été donnée pour une météorite tombée à Saint-Michelgestel (Brabant septentrional), et qui s'est trouvée n'être autre chose qu'un fragment de mortier.

Sur la présence du lithium et du strontium dans la météorite du Cap,
par M. ENGELBACH (1).

Ayant fait digérer une portion de cette pierre météorique avec de l'acide chlorhydrique fumant, ayant évaporé, repris par l'eau le résidu, et filtré, puis évaporé de nouveau, l'auteur a reconnu dans le résidu, à l'aide du spectroscope, la présence de la soude, de la potasse, de la lithine, de la chaux et de la strontiane.

Sur la composition de la tourmaline, du mica, de l'amphibole et de la staurolite, par M. A. MITSCHERLICH (2).

Le procédé employé par M. Mitscherlich pour attaquer divers minéraux, procédé qui consiste à les chauffer jusqu'à 220 ou 240° avec de l'acide sulfurique étendu, permet d'étudier avec plus d'exactitude qu'on ne l'a fait jusqu'ici l'état d'oxydation du fer dans certains silicates. Cette circonstance, jointe à l'importance de la question, a engagé l'auteur à doser le protoxyde et le peroxyde de fer dans plusieurs des tourmalines analysées par M. Rammelsberg.

Il faut 6 heures environ pour compléter l'attaque, lorsqu'on chauffe les tubes à 220 ou 240°, avec 9 centimètres cubes d'acide sulfurique et 6 centimètres cubes d'eau, pour 1 gramme de tourmaline porphyrisée et léviguée. On titre dans la solution le protoxyde de fer au moyen d'une liqueur de permanganate de potasse. On réduit ensuite tout le peroxyde de fer au moyen du zinc, et quand la dissolution de ce métal est achevée, on titre une seconde fois le protoxyde de fer avec le permanganate.

En opérant ainsi on n'a trouvé que du protoxyde de fer dans les tourmalines non altérées de diverses provenances qui ont été examinées.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXVI, p. 512. 1862. N° 7.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVI, p. 1. 1862. N° 9.

	MITSCHERLICH		RAMMELSBERG		
	I FeO	II FeO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ et FeO transformés par le calcul en FeO
Tourmaline de Godhaab (Groenland).....	4,46	"	4,63	0,25	4,42
Tourmaline du Saint-Gothard.....	5,66	5,39	6,36	1,51	7,24
Tourmaline de Bovey-Tracy	16,30	16,06	9,33	6,19	14,59
Tourmaline du Sonnenberg (près Andreasberg).....	17,29	17,14	8,13	9,62	16,94
Tourmaline de Sarapulsk (près Mursinsk).....	7,54	7,65 7,57	6,35	3,84	9,55
Tourmaline du Brésil.....	6,74	"	5,13	2,00	6,62

En calculant d'après ces résultats les analyses des tourmalines, et en comptant comme acide borique la perte provenant de la différence en oxygène du protoxyde et du peroxyde de fer, l'auteur a trouvé des nombres qui s'accordent assez bien avec la formule



La composition des tourmalines manganésifères ne peut pas être représentée par cette formule, quoique le rapport de l'oxygène total des bases à celui de la silice y soit aussi de 11:8. Il serait à désirer que les analyses de ces tourmalines fussent reprises, les résultats des anciennes analyses étant très-divergents.

M. Herrmann a prétendu avoir trouvé de l'acide carbonique dans les tourmalines. M. Mitscherlich n'en a jamais rencontré dans ce minéral. Par contre, il y a constaté la présence du chlore, et la tourmaline de Gouverneur lui en a donné 0,93 %.

Les tourmalines de Bovey-Tracy et de Sarapulsk renferment de la lithine; celles du Saint-Gothard et de Godhaab en contiennent aussi, mais en quantité beaucoup plus faible.

Les micas et les amphiboles renferment le fer à ses deux états d'oxydation, et le rapport des quantités des deux oxydes est variable.

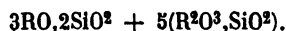
	FeO	Fe ₂ O ₃
Mica potassique de Brodbo	5,24	3,39
— — de Cheslew	2,99	2,97
V. — CHIM. P.		2

			FeO	Fe ² O ₃
Mica lithifère	d'Altenberg		7,76	1,66
—	de Zinnwald		10,10	1,16
Mica magnésien	de Miask (Oural)	15,32	15,39	2,53, 1,97
—	du Vésuve		7,03	3,00
Amphibole	d'Arendal		14,65	5,69
—	du Vésuve		19,30	9,96
—	du Westerwald		6,45	6,63
—	du Wolfsberg (Bohême)		2,59	13,25
Arfwedsonite			5,93	25,37

M. Rammelsberg a fait voir que la staurotide ne renferme pas seulement du peroxyde de fer, comme on l'admettait jusqu'ici, mais une forte proportion de protoxyde. D'après les analyses de M. Mitscherlich, la staurotide ne contient pas de peroxyde de fer.

	FeO
Staurotide du Saint-Gothard	13,58
— d'Airolo	13,73
— de Bretagne	14,41

En introduisant ces nombres dans les analyses de M. Rammelsberg, on trouve pour la staurotide du Saint-Gothard des rapports qui peuvent être exprimés par la formule :



Comparaison de la vanadite de Zippe avec la descloizite,
par M. A. SCHRAUS (1).

La comparaison des caractères physiques et chimiques de ces deux substances amène l'auteur à conclure à leur identité. Il propose de conserver à l'espèce le nom de *Descloizite*, sous lequel une description complète en a été donnée pour la première fois par M. Damour. M. Schraus y réunit la *Déchenite*, dont M. Bergemann a fait l'analyse, sans en décrire la forme cristalline.

La formule chimique de la descloizite n'est pas encore établie d'une manière bien certaine, par suite de mélanges que renfermaient les échantillons analysés. On peut hésiter entre PbO, VO_3 et $2\text{PbO}, \text{VO}_3$.

Sur la gyalithe de Fundy-Bay, par M. H. HOW (2).

Ce minéral, trouvé sur de l'apophyllite cristallisée de Fundy-Bay, entre Margareville et Port-George (Nouvelle-Écosse), en concrétions

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXVI, p. 355. 1862. N° 6.

(2) *Silliman's American Journal of Science* [2], T. XXXII, p. 13, n° 94. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 64. 1862. N° 9.

port convenable, le faisceau de fils de platine, on obtient des spectres d'un éclat vif et parfaitement constant, pendant un temps aussi long qu'on peut le désirer.

Pour comparer deux spectres qui ne sont pas très-complicés, on introduit à la fois deux faisceaux de fils dans la flamme. Lorsque la complication des spectres est trop grande, en emploie deux flammes placées l'une derrière l'autre, et l'on coupe la première à demi-hauteur, à l'aide d'une plaque métallique recourbée en arrière, de manière à cacher la partie inférieure de la seconde flamme. On voit aussi très-nettement les deux spectres juxtaposés.

A l'aide de ces modifications dans la manière ordinaire d'opérer, M. A. Mitscherlich s'est assuré que les deux raies vertes qui avaient attiré son attention s'obtiennent d'une manière constante et très-facile avec un liquide renfermant 1 partie d'une solution concentrée de chlorure de barium, avec 20 parties d'une solution de sel ammoniac et 20 parties d'acide chlorhydrique à 20 % environ.

Le chlorure de strontium et le chlorure de calcium donnent aussi des spectres très-différents de ceux du strontium et du calcium, quoiqu'il soit rare d'avoir ces nouveaux spectres sans mélange de ceux des métaux.

Ainsi les chlorures des métaux alcalino-terreux donnent des spectres qui diffèrent de ceux des métaux eux-mêmes.

Le chlorhydrate d'ammoniaque n'est pour rien dans ce changement; car une flamme dans laquelle on introduit ce sel est traversée par la lumière provenant d'une flamme renfermant de la baryte, de la strontiane ou de la chaux, sans que les spectres de ces métaux soient aucunement modifiés.

Quant aux iodures, aux sulfures, aux fluorures des mêmes métaux, ils ne donnent pas de spectres, ou bien ils donnent ceux des métaux, le carbone ou l'hydrogène de la flamme réduisant ces combinaisons et mettant le métal en liberté.

Les spectres du cuivre métallique et ceux du chlorure et de l'iodure de cuivre, tout en ayant une certaine ressemblance entre eux, présentent pourtant des différences essentielles. Le sulfure de cuivre ne donne pas de spectre. Parmi les raies du chlorure de cuivre, on a pu apercevoir de temps à autre des raies passagères, qui se sont montrées surtout lorsqu'on a employé le chlorure cuivrique, et qui tenaient peut-être à ce que le spectre de ce sel est différent de celui du chlorure cuivreux. L'iodure a présenté des faits analogues.

Le chlorure de potassium, mélangé de sel ammoniac et d'acide chlor-

hydrique, ne donne pas de spectre. Le chlorure de sodium dans les mêmes circonstances ne montre que la raie jaune du sodium. L'introduction d'un faisceau de fils imbibés d'acide chlorhydrique dans une flamme donnant les raies du potassium, fait disparaître immédiatement ces raies.

Pour s'assurer si les vapeurs de chlorure de sodium sont susceptibles ou non de donner un spectre, M. A. Mitscherlich a porté au rouge vif un tube de porcelaine fermé aux deux extrémités par des glaces et rempli de chlorure de sodium sec. Ni les vapeurs du sel, ni une lumière ayant traversé le tube, n'ont montré trace de la ligne caractéristique du sodium.

Les chlorures de potassium et de sodium n'ont donc point de spectre propre.

Les expériences précédentes démontrant que les métaux n'ont pas, comme on le croyait, toujours le même spectre, quelle que soit la combinaison où ils se trouvent engagés, on pouvait se demander si les spectres que nous connaissons sont bien ceux des métaux ou ceux de leurs oxydes. Cette question a été résolue par l'auteur en introduisant dans un tube de porcelaine de la soude caustique, en la chauffant au rouge et en regardant au spectroscopie la lumière émise par les vapeurs, et celle qui les avait traversées. Ni l'une ni l'autre n'ont montré la ligne du sodium. En examinant dans les mêmes circonstances les vapeurs du sodium métallique, l'auteur a vu la raie du sodium assez brillante. Dans la lumière transmise, on voyait la même raie complètement noire.

C'est donc bien le métal lui-même, réduit dans la flamme, qui produit le spectre que nous connaissons, et ce qui est vrai pour le sodium s'applique à tous les métaux, le sodium étant un de ceux qui ont l'affinité la plus énergique pour l'oxygène.

Ces observations permettent de se faire une idée de l'affinité mutuelle des corps à la température à laquelle se trouve l'atmosphère solaire. Si, par exemple, on observait dans la lumière solaire les raies appartenant à un chlorure alcalino-terreux, on pourrait conclure qu'aux températures solaires ce métal a une affinité plus grande pour le chlore que le sodium et le potassium, car ces métaux se trouvent à l'état libre dans l'atmosphère du soleil. Inversement, il sera peut-être possible de conclure la température par le fait de l'existence de telle ou telle combinaison dans cette atmosphère.

Le sodium étant à l'état métallique dans l'atmosphère solaire, celle-ci ne peut renfermer aucun corps électro-négatif à l'état de liberté, et

tous les métaux que le sodium chasse de leurs combinaisons doivent y être aussi en liberté.

Il faut remarquer encore que l'absence de certaines raies dans le spectre solaire n'autorise pas à conclure que le métal auquel ces raies appartiennent n'existe pas dans l'atmosphère du soleil. Il pourrait s'y trouver à l'état de combinaison.

Phénomènes de transport à travers les corps poreux; application à l'analyse immédiate, dialyse, par M. Ern. GUIGNET (1).

L'auteur ayant éprouvé quelques difficultés dans l'emploi du papier-parchemin comme diaphragme poreux, l'a remplacé par un vase poreux de terre de pipe peu cuite analogue aux vases qui servent aux piles.

Il a réalisé les séparations suivantes :

1° Solution de gomme et de sucre dans laquelle plonge un vase poreux contenant de l'eau pure.

Au bout de 24 heures une grande partie du sucre a traversé le vase poreux et s'est dissoute dans l'eau qui ne contient pas de gomme.

2° Solution de caramel et de chromate de potasse.

Ce sel traverse seul le vase poreux; la séparation se fait promptement.

3° Coton en dissolution dans le réactif ammoniocuprique.

Le coton reste à l'extérieur et l'eau du vase intérieur devient bleue; l'action est lente.

4° La diffusibilité dans le sulfure de carbone est loin d'être la même pour les différents cristalloïdes. Ainsi de l'iode, du soufre et de la naphthaline étant mis en dissolution dans du sulfure de carbone, les deux derniers passent longtemps avant le premier à travers un vase poreux rempli de sulfure de carbone.

L'auteur pense que le papier-parchemin ou les vases poreux fonctionnent comme une espèce de crible à travers lequel passent plus facilement les molécules les plus ténues, car les colloïdes ont en général un équivalent élevé et un volume atomique considérable. C'est le contraire qui a lieu pour les cristalloïdes, et les moins diffusibles parmi les cristalloïdes sont ceux qui possèdent le plus grand volume atomique (en admettant pour cette donnée le quotient du poids atomique par la densité, ce qui ne peut être exact). Tel est l'iode, qui est moins diffusible que le soufre.

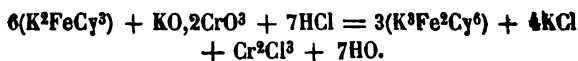
(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 740. Voir le Mémoire de M. Graham, *Répert.*, t. IV, p. 102.

Sur l'emploi du cyanure jaune dans les analyses par les liqueurs titrées, par M. E. DAVY (1).

L'auteur propose d'employer pour le dosage volumétrique du chlore et pour des opérations analogues, le cyanure jaune et sa transformation en cyanure rouge.

Il opère de la manière suivante, pour titrer le chlorure de chaux par exemple : un volume déterminé de chlorure est mélangé avec un excès de la solution titrée de ferrocyanure. Le cyanure non décomposé est ensuite dosé à l'aide d'une solution titrée de bichromate de potasse additionnée d'acide chlorhydrique. La réaction est terminée quand une goutte de perchlorure de fer étendu n'est plus colorée en bleu ou en vert par une goutte de la solution.

La décomposition du cyanure par le bichromate se fait d'après l'équation :



Le même procédé peut être appliqué à l'analyse des manganètes, à celle du permanganate de potasse, etc.

Sur le dosage de l'acide azotique, par M. H. ROSE (2).

M. F. Reich a fait voir que le quartz pulvérisé chasse l'acide azotique des azotates, et particulièrement des azotates alcalins, au rouge à peine visible. On peut utiliser cette réaction pour doser par différence l'acide azotique; pour cela on chauffe l'azotate avec 4 ou 6 fois son poids de quartz en poudre.

L'emploi du quartz est préférable à celui du bichromate de potasse, parce que la masse se fritte sans fondre et qu'on n'a pas à craindre de projections. La présence des chlorures et des sulfates ne gêne nullement; les azotates seuls sont décomposés. La silice amorphe et la silice cristallisée se comportent d'une manière presque identique.

La silice peut aussi remplacer le bichromate de potasse pour le dosage de l'acide carbonique; pour chasser tout l'acide carbonique, il faut élever la température plus haut que pour décomposer les azotates; toutefois le rouge vif, tel qu'on peut l'obtenir à l'aide d'un simple bec à gaz de Bunsen, suffit pour cela.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXVI, p. 58. 1862. N° 9. — *Philosophical Magazine* [4], T. XXI, p. 214.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXVI, p. 635. 1862. N° 8.

Notices analytiques, par M. H. ROSE (1).

Sur le dosage de l'acide azotique. Le moyen le plus simple de doser l'acide azotique dissous dans l'eau, c'est d'employer les procédés acidimétriques. On a proposé aussi d'évaporer la liqueur acide avec un poids connu d'oxyde de plomb; mais ce dernier forme avec l'acide azotique diverses combinaisons basiques insolubles, qui retiennent une certaine quantité d'eau à 160°, et qui attirent l'acide carbonique de l'air. Il vaut mieux remplacer l'oxyde de plomb par l'eau de baryte, le carbonate de baryte ou le carbonate de chaux.

Dosage volumétrique de l'acide azotique dans ses sels. La méthode de M. Pelouze consiste, comme on sait, à faire agir sur l'azotate du protochlorure de fer et de l'acide chlorhydrique libre; l'acide azotique se transforme en bioxyde d'azote; il se produit en même temps une quantité correspondante de perchlorure de fer. On chasse le bioxyde d'azote par l'ébullition, et on dose par le procédé volumétrique l'excès de protochlorure de fer. Pour obtenir des résultats exacts, il faut opérer dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique.

MM. Lauger et Wawnikiewicz ont proposé une autre méthode (2), d'après laquelle on dissout dans l'eau un poids connu d'azotate, et on ajoute ensuite une quantité d'une solution de soude, de potasse, ou de carbonate de soude d'un titre connu et suffisante pour rendre la liqueur fortement alcaline. La base de l'azotate étant précipitée, on détermine dans la liqueur surnageante l'excès d'alcali. Ce procédé ne s'applique pas aux azotates des alcalis fixes, ni aux mélanges qui renferment un autre acide en même temps que l'acide azotique. Du reste il donne de bons résultats.

Dosage de l'acide azotique à l'état de bioxyde d'azote. M. Walter Crum dose l'acide azotique en le transformant en bioxyde d'azote. Pour cela il introduit le sel dissous dans l'eau dans une éprouvette à gaz graduée renversée sur le mercure; il ajoute une quantité d'acide sulfurique égale à 3 fois le volume d'eau employé. Au bout de quelques heures, tout le bioxyde s'est dégagé, et on en mesure le volume en tenant compte de la colonne de mercure et de celle d'acide sulfurique, ainsi que de la température et de la pression.

On ne réussit pas à doser l'acide azotique en chauffant l'azotate avec du cuivre métallique et de l'acide chlorhydrique, à l'abri de l'air, ou

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxvi, p. 112. 1862. N° 5.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxvii, p. 230.

avec de l'argent et de l'acide sulfurique étendu dans une atmosphère d'acide carbonique, non plus qu'en cherchant à absorber le bioxyde d'azote dans une solution concentrée de sulfate ferreux et à déterminer l'augmentation de poids de ce sel.

Dosage de l'acide azotique par distillation avec l'acide sulfurique. Un très-bon procédé de dosage consiste à distiller les azotates avec de l'acide sulfurique étendu de 2 fois son volume d'eau, à une température ne dépassant pas 160 ou 175°. L'opération se fait dans une cornue dont le col est étiré et recourbé de manière à pouvoir être réuni au moyen d'un bouchon de caoutchouc avec un petit récipient à 3 boules, analogue à celui qui sert à recueillir l'ammoniaque dans les dosages d'azote par le procédé de MM. Will et Varrentrapp, renfermant un volume connu d'une solution titrée de soude ou de potasse. Il faut continuer la distillation pendant 3 ou 4 heures pour 1 ou 2 grammes d'azotate.

La distillation peut se faire dans le vide au bain-marie, soit à l'aide d'une machine pneumatique, soit en chassant l'air de l'appareil par l'ébullition et en le fermant ensuite hermétiquement. Si l'azotate est mélangé de chlorure, avant de faire la distillation, on ajoute une solution de sulfate d'argent ou de l'oxyde d'argent humide.

Dosage de l'acide azotique dans ses sels après précipitation des bases par les terres alcalines. Lorsque l'azotate est soluble, on décompose sa solution par l'hydrate de baryte, le carbonate de baryte ou le carbonate de chaux. Il est facile de doser la base dans le précipité, l'acide azotique dans la liqueur filtrée et débarrassée de l'excès de baryte. Il suffit d'évaporer cette liqueur à siccité, comme on l'a indiqué plus haut.

Dosage de l'acide azotique après précipitation des bases par l'hydrogène sulfuré ou par les sulfures solubles. Les azotates des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré étant d'abord décomposés par ce réactif, l'acide azotique peut être dosé dans la liqueur par la baryte, après toutefois qu'on a eu soin d'éliminer l'excès d'hydrogène sulfuré, ce qui se fait à l'aide du sulfate de cuivre. Il n'est pas bon de remplacer l'hydrogène sulfuré par le sulfhydrate d'ammoniaque ou le sulfure de barium ; on risque de donner naissance à des hyposulfites qui peuvent considérablement fausser le dosage.

Dosage de l'acide azotique par élimination de cet acide. L'acide azotique peut être dosé par différence dans quelques sels qui sont décomposables par la calcination, sans qu'il y ait production d'un oxyde supérieur de la base.

On peut aussi chasser l'acide azotique par l'acide sulfurique, et du poids du sulfate déduire celui de l'azotate.

Les azotates des bases énergiques sont transformés en chlorures par la calcination avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

Les azotates peuvent encore être décomposés par fusion avec le borax, comme l'a proposé M. Schaffgotsch, ou mieux avec le bichromate de potasse, ainsi que l'a indiqué M. Persoz (1). Le creuset est pesé avec l'azotate alcalin, puis porté à une chaleur douce mais suffisante pour fondre l'azotate; le bichromate fondu est ajouté après refroidissement (2,25 de bichromate pour 1 d'azotate); le tout est chauffé à une douce chaleur et pesé. Puis le creuset est chauffé, d'abord très-doucement, puis au rouge sombre, et pesé après refroidissement. La différence donne le poids de l'acide azotique. Les chlorures et les sulfates ne sont pas décomposés dans ces conditions.

Notices analytiques, par M. H. ROSE (2).

Dosage de l'arsenic. On peut doser l'acide arsénique par différence dans beaucoup de ses combinaisons avec les oxydes métalliques, en calcinant la substance avec du soufre: l'arsenic se volatilise à l'état de sulfure, et la base reste sous forme de sulfure fixe. L'opération se fait très-bien dans un courant d'hydrogène; elle réussit en particulier pour les arsénates de manganèse, de fer, de zinc, de plomb et de cuivre.

Pour les arsénates de nickel et de cobalt, la calcination avec du soufre dans un creuset de porcelaine suffit pour éliminer complètement l'arsenic; mais les poids du nickel et du cobalt ne peuvent pas être calculés d'après le poids du résidu de sulfure.

L'arséniate d'argent, chauffé dans un courant d'hydrogène ou avec du soufre, laisse de l'argent qui retient avec opiniâtreté une certaine quantité d'arsenic.

L'alumine provenant de la calcination de l'arséniate d'alumine dans un courant d'hydrogène, soit seul, soit avec du soufre, retient aussi toujours de l'arsenic. Il en est de même de la magnésie provenant de l'arséniate ammoniaco-magnésien.

Le procédé qui vient d'être indiqué s'applique naturellement à beaucoup d'arséniures métalliques et spécialement au fer arsénical, au mispickel (arsénio-sulfure de fer), au nickel arsénical et au cobalt gris (arsénio-sulfure de cobalt), quoique avec plus de difficultés. Pour ce dernier corps, il est nécessaire de l'oxyder d'abord par l'acide azo-

(1) *Répertoire de Chimie appliquée*. 1860, t. II, p. 254.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXVI, p. 453. 1862. N° 7.

lique et de traiter ensuite le mélange d'oxydes par le soufre; il faut même répéter cette opération plusieurs fois.

Dans beaucoup de cas, le meilleur moyen de chasser l'acide arsénique des arséniates, est de les calciner avec du chlorhydrate d'ammoniaque. Les arséniates alcalins sont entièrement transformés en chlorures par une seule calcination; les arséniates des terres alcalines résistent davantage à la transformation, et la magnésie de l'arséniate de magnésie retient toujours une certaine quantité d'arsenic.

Pour les métaux proprement dits, plusieurs oxydes sont réduits à l'état métallique par la calcination avec le sel ammoniac; mais le métal renferme de l'arsenic.

Ainsi que l'a fait voir M. H. Finkener, le bisulfate d'ammoniaque peut souvent remplacer avec avantage le chlorhydrate. Toutefois le bisulfate en fusion attaque le creuset de porcelaine qu'on est obligé d'employer à cause de l'arsenic, et les sulfates obtenus sont mélangés de sulfates provenant de cette attaque. Quant à l'arsenic, il est en général chassé d'une manière complète. L'auteur s'en est assuré pour l'arséniate ammoniaco-magnésien, pour les arséniates de soude, de chaux, de plomb. Les arséniures de nickel et de cobalt peuvent être plus facilement dépouillés d'arsenic par cette méthode que par la fusion avec le soufre.

On peut décomposer un petit nombre d'arséniates métalliques par l'ébullition avec une solution d'un alcali hydraté ou carbonaté. Dans les expériences de ce genre, l'auteur a réussi avec les arséniates de peroxyde de fer et de cuivre; les arséniates de zinc et de protoxyde de manganèse ont laissé des oxydes renfermant encore des quantités notables d'arsenic.

Notices analytiques, par M. H. ROSE (1).

Sur le dosage de l'oxyde d'urane. On peut précipiter d'une manière complète l'oxyde d'urane de ses solutions acides, après les avoir saturées par l'ammoniaque en y ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque. Il n'y a pas d'inconvénient à ce que la solution renferme beaucoup de sels ammoniacaux, à la réserve toutefois du carbonate d'ammoniaque et des carbonates alcalins en général. Le précipité est noir; avec un grand excès de sulfhydrate, il peut être brun-rouge. On le lave avec de l'eau additionnée d'une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxvi, p. 352. 1862. N° 6.

Le précipité ne renferme pas de sulfure d'urane, mais est formé essentiellement de protoxyde d'urane.

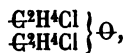
Après dessiccation, on le grille pour chasser un peu de soufre qu'il pourrait contenir; on le calcine ensuite dans un courant d'hydrogène, à une température très-élevée, et on le laisse refroidir dans l'hydrogène. On obtient alors du protoxyde pur. Si la solution renfermait beaucoup de sels de potasse ou d'autres bases fortes non volatiles, le précipité pourrait retenir une petite quantité de ces bases.

L'oxyde d'urane peut être séparé de la plupart des métaux, en particulier de ceux qui sont précipités complètement de leurs solutions par le sulfhydrate d'ammoniaque, de la manière suivante : On additionne la solution d'un excès de carbonate d'ammoniaque mélangé de sulfhydrate. Tous les oxydes qui sont transformés en sulfures par le sulfhydrate sont précipités, tandis que le protoxyde d'urane se dissout dans le carbonate d'ammoniaque. On laisse déposer dans un vase fermé, on lave le précipité, par décantation, avec de l'eau additionnée de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque, et on filtre. On chauffe doucement la liqueur filtrée pour chasser la plus grande partie du carbonate; on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on oxyde le protoxyde d'urane à l'aide de l'acide azotique; on précipite l'oxyde d'urane par l'ammoniaque et on le calcine dans un courant d'hydrogène avant de peser.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur une nouvelle série de combinaisons appartenant au groupe des éthers, par MM. A. LIEBEN et BAUER (1).

Voulant remplacer 1 atome d'hydrogène de l'éthyle par un radical alcoolique (éthyle ou méthyle), les auteurs ont fait réagir le zinc-éthyle et le zinc-méthyle sur l'éther monochloré,



qu'on obtient facilement, d'après M. Lieben (2), en faisant passer un

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, 10 avril 1861; et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 130. [Nouv. sér., t. XLVII.] Juillet 1862.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVIII, p. 647.

courant de chlore sec dans l'éther bien refroidi. On parvient ainsi à substituer un radical alcoolique au chlore qui tient la place de l'hydrogène et à introduire de l'éthyle ou du méthyle dans le radical méthylque lui-même.

1. *Action du zinc-éthyle sur l'éther monochloré.* — Cette action est énergique, et il convient de la modérer en employant une solution éthérée de zinc-éthyle qu'on refroidit à -15° et dans laquelle on introduit goutte à goutte de l'éther monochloré. Chaque goutte produit un sifflement. Si la température est maintenue suffisamment basse, il se dégage à peine du gaz et le produit de la réaction est incolore. Celle-ci est terminée lorsqu'on a employé pour 2 molécules d'éther monochloré 1 molécule de zinc-éthyle ($\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}^2$); mais il convient d'ajouter un léger excès de ce dernier.

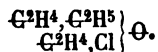
On traite le liquide obtenu par l'eau qui décompose l'excès de zinc-éthyle, et on sépare la couche insoluble dans l'eau. Dans le cas où la quantité d'hydrate de zinc formée par la décomposition de l'excès de zinc-éthyle serait très-considérable, on faciliterait la séparation en traitant le tout par l'acide chlorhydrique faible.

La couche supérieure lavée et séchée a été soumise à la distillation fractionnée; le point d'ébullition s'est élevé de 35° jusqu'au-dessus de 200° , mais la plus grande partie a passé entre 130° et 150° . Pour purifier ce produit, on l'a chauffé pendant quelque temps au bain-marie avec de la potasse alcoolique, puis on l'a de nouveau précipité par l'eau. Le liquide ayant été distillé une seconde fois, presque tout a passé à 137° et l'on a obtenu un liquide incolore qui a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule

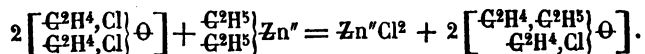


La densité de vapeur de cette substance a été trouvée égale à 4,80 (densité calculée, 4,71). Elle possède une odeur éthérée agréable. Elle est insoluble dans l'eau et se mêle en toutes proportions avec l'alcool et avec l'éther. Son point d'ébullition est situé à 137° ; sa densité à 0° est égale à 0,9735.

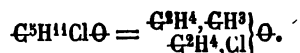
D'après son mode de formation et sa densité de vapeur, ce corps constitue la combinaison



Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

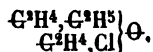


2. *Action de l'éther monochloré sur le zinc-méthyle.*— En opérant comme il vient d'être indiqué avec une solution étherée de zinc-méthyle, on obtient un liquide bouillant de 117° à 118° et dont la composition est représentée par la formule

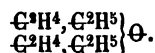


C'est un liquide incolore doué d'une odeur aromatique, miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, possédant une densité de 0,9842 à 0° et une densité de vapeur de 4,36 (densité théorique, 4,23).

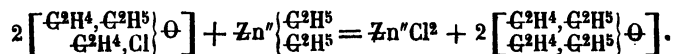
On voit qu'en réagissant sur l'éther monochloré, le zinc-éthyle et le zinc-méthyle n'enlèvent que la moitié du chlore. On parvient à compléter la réaction et à remplacer la totalité du chlore par de l'éthyle en chauffant le zinc-éthyle avec le corps chloré



On a enfermé les deux corps dans des tubes scellés qu'on a chauffés de 1200° à 14°. Il s'est formé du chlorure de zinc et l'on a obtenu un produit, lequel, convenablement purifié, a donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige la formule



La formation de ce corps est expliquée par l'équation suivante :



Les auteurs se proposent de soumettre à une étude attentive le corps intéressant qui prend naissance dans cette réaction et qui est identique ou isomérique avec l'oxyde de butyle.

Préparation de l'éther azotique, par M. J. PÉROUX (1).

On place dans un creuset de platine entouré d'un mélange de glace et de sel 2 parties d'acide azotique monohydraté parfaitement débarrassé d'acide sulfurique, de chlore et de vapeurs nitreuses, et on y fait tomber peu à peu avec une pipette effilée 1 partie d'alcool absolu et pur en ayant soin d'agiter constamment. On ajoute alors un morceau de glace dans le creuset, dans le but de délayer l'excès d'acide sans développer de la chaleur, ce qui amènerait la destruction de l'éther.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 571.

Si l'introduction de l'alcool a lieu trop brusquement, il y a commencement d'oxydation et l'on voit des vapeurs nitreuses se dégager. Dans ce cas, il ne faut pas hésiter à mettre fin à l'expérience en faisant glisser dans le creuset un morceau de glace.

Quand on a opéré ainsi on n'a plus à craindre le développement de chaleur et on fait subir à l'éther obtenu les purifications ordinaires.

L'auteur agissait sur 20 grammes d'acide nitrique dans chaque opération.

Sur l'éther azoteux, par M. CAREY LEA (1).

On peut préparer avantageusement l'éther azoteux en mélangeant 90 centimètres cubes d'acide azotique d'une densité de 1,37, 150 centimètres cubes d'alcool à 90°, et 45 grammes de sulfate ferreux. Le produit renferme de l'aldéhyde, mais pas plus que d'ordinaire.

Les agents réducteurs décomposent l'éther azoteux sans donner naissance à des bases éthylées, ainsi qu'on le sait depuis longtemps par les recherches de M. E. Kopp. Par l'action du fer, de l'acide azotique et de l'alcool sur l'éther azoteux, il se produit un vif dégagement de bioxyde d'azote.

Recherches sur les acides organiques, par M. A. KKKULÉ (2).

CHLORURE DE FUMARYLE, ANHYDRIDE MALÉIQUE, ACIDE MALÉIQUE.

L'auteur a fait voir, dans un travail antérieur (3), que l'acide fumarique est capable de se combiner directement avec 2 atomes d'hydrogène ou 2 atomes de brome pour former de l'acide succinique ou de l'acide dibromosuccinique. Il a trouvé que l'acide maléique, isomérique avec l'acide fumarique, est converti dans ce dernier acide par l'action de l'acide iodhydrique, que par l'action de l'amalgame de sodium il se transforme en acide succinique, et que le brome le convertit pareillement en acide dibromosuccinique. Le présent Mémoire a principalement pour objet l'étude de l'action du brome sur le chlorure de fumaryle et l'anhydride maléique.

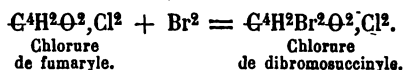
Chlorure de fumaryle. — On l'a obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide fumarique. Convenablement purifié, il bout à 160°.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 61. 1862. N° 9. — *Silliman's American Journal of Science* [2], t. XXXII, p. 178.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Supplement band II, p. 85. Août 1862.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXIII, p. 366.

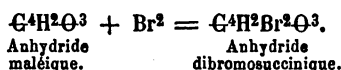
Le chlorure de fumaryle se combine, par addition directe, avec 2 atomes de brome et forme ainsi du chlorure de dibromosuccinyle :



La combinaison s'accomplit de 140 à 150°. Le produit est identique avec celui que MM. Perkin et Duppa ont obtenu par l'action du brome sur le chlorure de succinyle.

Le chlorure de dibromosuccinyle est un liquide incolore, bouillant de 218 à 220°. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide dibromosuccinique, tout à fait identique avec celui qui dérive directement de l'acide succinique par substitution.

Anhydride maléique. — Ce corps bout à 196°. (M. Pelouze avait indiqué le point d'ébullition 176°.) Il se combine, par addition directe, avec 2 atomes de brome et forme ainsi un corps qui offre la composition de l'anhydride dibromosuccinique :



Cependant il est difficile d'obtenir ce dernier produit à l'état de pureté, car il se décompose par l'action de la chaleur. Lorsqu'on chauffe l'anhydride maléique avec du brome sec pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure au plus, il se produit une petite quantité d'acide bromhydrique, et l'on obtient un liquide jaune qui se prend peu à peu en une masse cristalline. On peut se débarrasser de l'acide bromhydrique adhérent aux cristaux en plaçant ceux-ci pendant longtemps, sous une cloche, avec de la chaux caustique. La poudre cristalline sèche se dissout dans le sulfure de carbone et cristallise par l'évaporation en paillettes incolores.

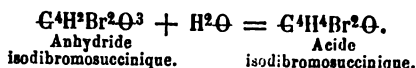
L'anhydride isodibromosuccinique (dibromosuccinique) fond au-dessous de 100°.

Lorsqu'on le chauffe à 180° dans un tube fermé, il se décompose. Il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme une substance cristalline offrant la composition de l'acide bromomaléique :

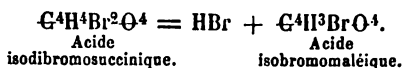


L'anhydride dibromosuccinique, mis en contact avec de l'eau froide, forme d'abord une masse solide qui se dissout ensuite. La solution donne, par l'évaporation spontanée, un acide cristallisé qui offre la composition de l'acide dibromosuccinique, mais qui diffère de cet acide par ses propriétés.

Ce nouvel acide, qu'on peut nommer *isodibromosuccinique*, prend naissance par l'addition de l'eau à l'anhydride. En conséquence, celui-ci doit être envisagé comme l'anhydride isodibromosuccinique :



Lorsque l'anhydride isodibromosuccinique est traité par l'eau bouillante, ou lorsqu'on évapore à l'aide de la chaleur une solution de l'acide isodibromosuccinique, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme un acide cristallisable qui offre la composition de l'acide bromomaléique et qu'on peut nommer *isobromomaléique* :



Par l'action de l'eau sur l'anhydride isodibromosuccinique il se forme, indépendamment de l'acide isobromomaléique, une petite quantité d'acide dibromosuccinique.

Acide isodibromosuccinique. — Cet acide, qui prend naissance par l'action de l'eau froide sur l'anhydrique isodibromosuccinique, forme de grands cristaux parfaitement transparents, beaucoup plus solubles dans l'eau que l'acide dibromosuccinique ordinaire. Il offre avec cet acide un cas d'isomérisie remarquable. Les deux acides possèdent non-seulement des propriétés physiques différentes, mais se comportent d'une manière différente dans la plupart de leurs réactions.

L'acide isodibromosuccinique fond à 160° environ et se décompose vers 180° en acide bromhydrique et en acide isobromomaléique. Il éprouve le même dédoublement lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse ou même lorsqu'on l'évapore au bain-marie. L'acide dibromosuccinique ordinaire n'éprouve aucune décomposition lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau. Lorsqu'on le chauffe à l'état sec, il se détruit complètement sans fondre.

Une solution d'acide isodibromosuccinique étant soumise à l'ébullition avec de la baryte, il se forme un sel de baryte cristallisable en mamelons, lequel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide isobromomaléique.

Le sel d'argent de l'acide isodibromosuccinique se dédouble exactement comme le sel d'argent de l'acide dibromosuccinique ordinaire. On obtient, indépendamment du bromure d'argent, un liquide acide, lequel, neutralisé par l'ammoniaque, produit dans la solution de chlorure de calcium un précipité blanc cristallin qui possède la composition et les propriétés du tartrate de chaux.

Acide isobromomaléique $C^4H^3BrO^4$. — Pour l'obtenir, on peut chauffer l'acide isodibromosuccinique à 180°, ou faire bouillir sa solution aqueuse. On peut aussi traiter directement l'anhydride dibromosuccinique par l'eau et évaporer la solution à chaud.

L'acide isobromomaléique est très-soluble dans l'eau. La solution concentrée fournit par l'évaporation spontanée de petits prismes groupés en étoiles.

Cet acide possède le même aspect que l'acide bromomaléique ordinaire, qui se forme par le dédoublement de l'acide dibromosuccinique sous l'influence de la baryte (1). Cependant les deux acides se distinguent par leur point de fusion. L'acide bromomaléique ordinaire fond à 125° et se dédouble vers 150° en eau et en un anhydride volatil; l'acide isobromomaléique fond seulement à 160°. D'un autre côté, le bromomaléate d'argent ordinaire est assez stable pour qu'on puisse porter à l'ébullition et faire cristalliser sa solution, tandis que l'isobromomaléate d'argent se décompose avec une grande facilité sous l'influence de l'eau bouillante.

Acide maléique. — Par l'action du brome sur l'acide maléique il se forme de l'acide dibromosuccinique, comme l'auteur l'a montré antérieurement. Il s'est assuré qu'une certaine quantité d'acide isobromosuccinique prend naissance en même temps. Il croit pouvoir admettre que c'est ce dernier acide qui se forme par l'addition directe du brome à l'acide maléique, et que l'acide dibromosuccinique doit son origine à la transformation préalable de l'acide maléique en acide fumarique.

L'auteur a constaté en outre que l'acide maléique se convertit en acide fumarique sous l'influence de l'acide iodhydrique, et qu'il éprouve la même transformation lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique faible.

ACIDES CITRACONIQUE ET MÉSACONIQUE, ANHYDRIDE CITRACONIQUE.

L'auteur a fait voir antérieurement (2) que l'acide itaconique se combine directement soit avec l'hydrogène, soit avec le brome, pour former de l'acide pyrotartrique ou de l'acide dibromopyrotartrique.

Par le dédoublement de l'acide dibromopyrotartrique il a obtenu l'acide aconique. Il lui a paru intéressant d'étudier dans la même direction les deux isomères de l'acide itaconique, savoir les acides citraconique et mésaconique.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LXV, p. 122.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LXV, p. 117.

Acide citraconique. — Lorsqu'on chauffe l'acide citraconique pendant quelque temps avec l'acide iodhydrique concentré, il se sépare un acide peu soluble dans l'eau et qui, par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, peut être obtenu en petits cristaux qui possèdent tous les caractères de l'acide mésaconique.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'acide citraconique se convertit, comme son isomère, en acide pyrotartrique par l'addition directe de 2 atomes d'hydrogène.

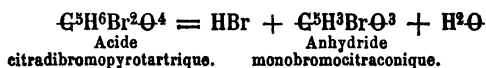
Comme l'acide itaconique, l'acide citraconique peut se combiner directement avec 2 atomes de brome.

Le produit possède la composition de l'acide dibromopyrotartrique, mais il en diffère par ses propriétés. L'auteur nomme ces deux acides bromés *acide itadibromopyrotartrique* et *acide citradibromopyrotartrique*.

La combinaison du brome avec l'acide citraconique s'accomplit à la température ordinaire et avec dégagement de chaleur. Lorsqu'on a ajouté peu d'eau, il se forme un sirop épais qui se convertit peu à peu en un magma de cristaux déliés.

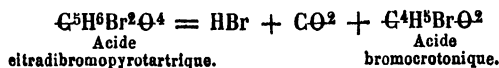
L'acide citradibromopyrotartrique, $C^5H^6Br^2O^4$, est complètement incolore. Il est bien plus soluble dans l'eau que l'acide itadibromopyrotartrique. Il cristallise en mamelons formés par des cristaux microscopiques.

Par la distillation il se dédouble en acide bromhydrique, en eau et en *anhydride monobromocitraconique* :



Ce dédoublement est analogue à celui qu'éprouve l'homologue de l'acide citradibromopyrotartrique, l'acide isodibromosuccinique : seulement, ce dernier acide n'ayant pas été soumis à la distillation, ce n'est pas l'anhydride, mais bien l'acide hydraté qui s'est formé.

L'acide citradibromopyrotartrique se décompose aisément lorsque sa solution aqueuse est soumise à l'ébullition en présence d'une base. Les produits de décomposition sont complètement différents de ceux de l'acide itadibromopyrotartrique. Un seul atome de brome est éliminé sous forme d'acide bromhydrique, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un acide cristallisable qui possède la composition de l'acide *bromocrotonique* :



Cette décomposition s'effectue indifféremment en présence de 1 équivalent, de 2 équivalents ou d'un excès de base. Pour l'étudier, l'auteur a préparé le sel de chaux de l'acide citradibromopyrotartrique. On obtient ce sel facilement en neutralisant presque complètement la solution aqueuse de l'acide avec de l'ammoniaque et ajoutant une solution concentrée de chlorure de calcium et puis de l'alcool. Le sel de soude se précipite sous forme d'une poudre cristalline, du sein de solutions concentrées, et en cristaux distincts lorsque les liqueurs sont étendues. Une fois précipité, le sel de chaux est peu soluble dans l'eau. Il renferme $C^5H^4Br^2Ca^2O^4$.

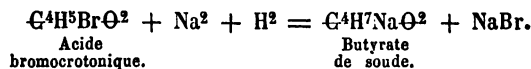
Lorsqu'on fait bouillir ce sel de chaux avec de l'eau, il se dégage beaucoup d'acide carbonique, et l'on obtient, par le refroidissement de la solution évaporée, des mamelons incolores qui constituent le bromocrotonate de chaux :



Pour préparer l'acide bromocrotonique, il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique à la solution du sel de chaux. L'acide bromé se sépare à l'état cristallin. On peut se contenter aussi de soumettre à l'ébullition la solution aqueuse de l'acide citradibromopyrotartrique, de neutraliser la solution bouillante par le carbonate de soude et d'ajouter un acide minéral à la solution concentrée. On purifie l'acide bromocrotonique en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

On l'obtient aussi en longues aiguilles plates qui ressemblent à l'acide benzoïque. Il fond à 65°. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. Lorsqu'on le chauffe avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, il fond au-dessous de 50°. La solution, saturée à l'ébullition, dépose, au-dessus de 50°, l'acide sous forme d'une huile qui cristallise lentement. L'acide bromocrotonique possède une odeur particulière qui rappelle celle de l'acide butyrique; il se volatilise sans décomposition.

Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'acide bromocrotonique se convertit en acide butyrique :



Acide mésaconique. — Cet acide se comporte, avec l'acide iodhydrique, l'amalgame de sodium et l'eau, et avec le brome, comme ses deux isomères, les acides itaconique et citraconique.

Lorsqu'on le chauffe à 14° avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, il se sépare de l'iode et il se forme de l'acide pyrotartrique.

atomes dans les molécules renfermant le même nombre d'atomes. Ainsi les exemples d'*isomérisie* les plus nombreux trouvent leur explication dans la *polymérisie* ou dans la *métamérisie*.

Parmi les cas d'*isomérisie* dont la cause a échappé jusqu'à présent, il faut citer l'*isomérisie* des acides itaconique, citraconique et mésaconique. L'auteur pense que les faits qui sont indiqués dans le Mémoire précédent peuvent conduire à une conception théorique capable de rendre un compte assez satisfaisant des cas d'*isomérisie* dont il s'agit. En développant ses idées sur ce sujet, il commence par rappeler les faits suivants :

En perdant de l'eau, l'acide malique se convertit en deux acides *isomériques*, dont la composition est exprimée par la formule



La formule homologue



représente la composition de trois acides *isomériques* que l'on obtient par la décomposition de l'acide citrique. Ainsi on a :

Acide fumarique	$C^4H^4O^4$	$C^5H^6O^4$	Acide itaconique.
— maléique	—	—	— citraconique.
		—	— mésaconique.

On doit remarquer d'abord que le premier groupe *isomérique* ne renferme que *deux* termes, tandis que le second en renferme *trois*. Par cela même il n'est pas facile de décider quels sont les termes qui se correspondent dans les deux séries. On peut considérer l'acide citraconique comme le terme correspondant à l'acide maléique. Les deux corps sont capables de former des anhydrides, lesquelles, en absorbant de l'eau, se convertissent de nouveau en acides correspondants.

L'acide itaconique se rapproche à quelques égards de l'acide fumarique. Mais cet acide fumarique représente aussi l'acide mésaconique. Il prend naissance avec l'acide maléique sous les mêmes influences que celles qui déterminent la transformation de l'acide citraconique en acide mésaconique.

Les deux acides *isomériques* $C^4H^4O^4$ ne se distinguent de l'acide succinique que par 2 atomes d'hydrogène qu'ils renferment en moins. Les trois dérivés *isomériques* de l'acide citraconique $C^5H^6O^4$ offrent la même relation avec l'acide pyrotartrique homologue de l'acide succinique.

Les acides *isomériques* $C^4H^4O^4$, ainsi que les acides $C^5H^6O^4$, possèdent la propriété caractéristique de se combiner très-facilement, par

addition directe, avec 2 atomes d'hydrogène. Les premiers forment ainsi de l'acide succinique, les autres de l'acide pyrotartrique, et il est particulièrement digne de remarque que les *deux* modifications de l'acide $C^4H^4O^4$ produisent le même acide succinique, et que les *trois* modifications de l'acide $C^5H^6O^4$ produisent le même acide pyrotartrique.

Les acides appartenant à ces deux séries se combinent aussi directement avec le brome. Mais ici on remarque que chacun des *deux* acides isomériques $C^4H^4O^4$, ainsi que chacun des *trois* acides isomériques $C^5H^6O^4$, donne un acide bromé spécial.

Ainsi :

L'acide fumarique $C^4H^4O^4$ donne $C^4H^4Br^2O^4$, l'acide dibromosuccinique;

L'acide maléique $C^4H^4O^4$ donne $C^4H^4Br^2O^4$, l'acide isodibromosuccinique;

L'acide itaconique $C^5H^6O^4$ donne $C^5H^6Br^2O^4$, l'acide itadibromopyrotartrique;

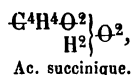
L'acide citraconique $C^5H^6O^4$ donne $C^5H^6Br^2O^4$, l'acide citradibromopyrotartrique;

L'acide mésaconique $C^5H^6O^4$ donne $C^5H^6Br^2O^4$, l'acide mésadibromopyrotartrique.

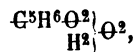
D'après M. Kekulé, tous ces faits trouvent jusqu'à un certain point leur explication dans les considérations suivantes :

L'acide succinique et son homologue l'acide pyrotartrique peuvent être envisagés comme des molécules « closes, » ce qui revient à dire que toutes les unités d'affinité des atomes qui composent la molécule sont saturées par d'autres atomes. Les deux acides renferment 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par des radicaux, parce que ces 2 atomes d'hydrogène ne sont unis au groupe carbone que par l'intermédiaire de l'oxygène. Ces deux atomes de l'hydrogène (typique) peuvent être remplacés facilement par des métaux, parce que, indépendamment des 2 atomes d'oxygène typique (c'est-à-dire uni au carbone par une seule de ses unités d'affinité) il existe encore 2 autres atomes d'oxygène unis au carbone par 2 unités de combinaison, et qui, d'après l'expression typique, appartiennent au radical.

Lorsqu'on met en déduction ces 2 atomes d'hydrogène, comme le font d'ailleurs les formules typiques



Ac. succinique.



Ac. pyrotartrique.

on voit facilement que dans l'acide succinique il reste encore *quatre*

atomes d'hydrogène et qu'il en reste encore *six* dans l'acide pyrotartrique. Cet hydrogène, qui appartient au radical d'après l'expression typique, est directement combiné avec le carbone d'après la théorie de l'atomicité des éléments, de telle sorte que 2 atomes d'hydrogène sont respectivement juxtaposés à chaque atome de carbone.

Qu'on suppose maintenant que dans l'un ou l'autre de ces deux acides normaux 2 atomes d'hydrogène viennent à manquer, on a d'un côté la composition des acides fumarique et maléique, de l'autre la formule des acides itaconique, citraconique, mésaconique. Mais comme il existe deux paires de ces atomes d'hydrogène dans l'acide succinique, on peut prévoir l'existence de *deux* acides moins hydrogénés que cet acide, suivant que l'une ou l'autre paire d'atomes d'hydrogène vient à manquer. Pour l'acide pyrotartrique, il existe trois paires d'atomes d'hydrogène, et le même raisonnement conduit à prévoir l'existence de *trois* acides isomériques.

Dans la molécule moins hydrogénée, à la place où manquent 2 atomes d'hydrogène, 2 unités d'affinité du carbone ne sont pas saturées, comme s'il existait une lacune à cette place. Cette circonstance explique la facilité extraordinaire avec laquelle de telles substances se combinent directement soit avec l'hydrogène, soit avec le brome.

Lorsque la lacune dont il s'agit est comblée avec de l'hydrogène, tous les atomes de carbone sont combinés avec le même élément dans l'intérieur de la molécule, c'est-à-dire avec de l'hydrogène, et l'on ne voit aucune raison pour admettre l'existence de différentes modifications des substances normales (saturées) ainsi obtenues. En effet, on ne connaît jusqu'à présent qu'un seul acide succinique et qu'un seul acide pyrotartrique.

Mais lorsqu'on introduit du brome dans la molécule à la place où il manque de l'hydrogène, le carbone se trouve combiné en partie avec de l'hydrogène, en partie avec du brome, et l'on voit facilement qu'il doit exister diverses modifications de tels acides bromés, suivant que le brome se trouve à une place ou à une autre.

Ainsi chaque modification d'un acide moins hydrogéné doit former, en s'unissant au brome, une modification correspondante d'un acide bromé. De plus, on peut prédire que ces acides bromés se convertiront, par substitution inverse, dans le même acide normal.

On comprend que les vues qui viennent d'être exposées sont susceptibles d'une application plus générale.

Cet acide, que l'auteur appelle *mésotartrique*, offre des tables rectangulaires ou des prismes rarement isolés présentant une trémie sur une de leurs faces. 100 parties de cet acide se dissolvent à 15° dans 80 parties d'eau. Il s'effleurit dans le vide et y perd de l'eau à la longue. A 100° il se déshydrate complètement en perdant 11 % de son poids. Dissous ensuite dans un peu d'eau il forme de gros cristaux anhydres qui, dissous, reproduisent l'acide hydraté.

Cet acide possède la composition de l'acide racémique. Sa formule est $C^8H^{16}O^{14} = C^8H^{12}O^{12} + H^4O^2$ (double de la formule de l'acide racémique $C^4H^6O^6 + H^2O$). Il fond à 140°, se colore un peu vers 195° en donnant à la distillation un liquide acide contenant de l'acide pyruvique. Il ressemble à l'acide tartrique par ses réactions, mais il s'en distingue par un caractère important. Sa solution concentrée ne donne pas de précipité cristallin quand on la mélange à de l'ammoniaque ou à de l'acétate de potasse. Il ne précipite pas le sulfate de chaux; mais son sel de chaux dissous dans l'acide chlorhydrique, puis saturé par l'ammoniaque, donne un précipité que l'agitation ne dissout pas. Ce sel de chaux se comporte avec la potasse comme le tartrate de chaux.

Le sel d'argent est cristallisé; sa formule est $C^8H^8Ag^2O^{12}, H^4O^2$ (1).

Les formules du sel du plomb et du sel de chaux sont :

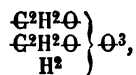


L'eau-mère du bimésotartrate d'ammoniaque préparé par l'acide tartrique contient du pyrotartrate d'ammoniaque.

L'acide tartrique chauffé longtemps avec l'acide chlorhydrique fournit donc de l'acide racémique, de l'acide pyrotartrique et de l'acide mésotartrique.

Note préalable sur un acide amidé, par M. W. HEINTZ (2).

Dans l'espoir d'obtenir l'acide amidé de l'acide diglycolique



acide amidé intéressant à étudier à cause de ses relations d'isomérisie avec l'un des acides décrits par M. Heintz sous le nom d'acide digly-

(1) Nous devons faire remarquer que ces formules ne s'accordent pas avec celles de l'acide. Sans doute par suite d'une erreur typographique il manque 2 atomes d'hydrogène dans les formules des sels. A. W.

■ (3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CLVI, p. 632. 1862. N° 8.

II. — L'AMIDON.

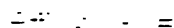
colamidique — le colamidique est le
colate acide d'ammoniaque. —
la formation d'amidon est due à la
amide.

Lorsque on chauffe l'amidon dans l'eau
et laisse dégrader l'amidon dans l'eau
la formation d'amidon est due à la
dans l'eau et par suite l'amidon est
aiguilles et par suite l'amidon est
fermentation d'amidon —
chaleur de l'amidon —
froid et l'amidon est l'amidon.

Les amides sont
chauds. L'amidon est l'amidon
tout à l'amidon —
de l'amidon — l'amidon —
niague.

Les amides sont l'amidon —
formule d'amidon —

La formation d'amidon est due à la



Séparation de
et l'amidon —
pour l'amidon —
M. W. W. W. W.

Note sur la formation d'amidon

L'amidon est l'amidon —
tion de l'amidon —
mécanisme de la formation d'amidon —
action.

Une réaction d'amidon —
l'amidon est l'amidon —
rapport d'amidon —
des l'amidon est l'amidon.

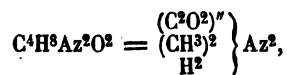
(1) Réaction de l'amidon —

(2) Composition d'amidon —

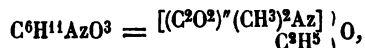
(3) Réaction de l'amidon —

et tétraméthylrique. Les iodures plus solubles, séparés de l'iodure de tétraméthylammonium peu soluble, sont évaporés et distillés avec la potasse. Les bases mises en liberté dans cette réaction, séchées par l'hydrate potassique, traversent un tube bien refroidi dans lequel se condensent la diméthylamine, la triméthylamine et une portion de la méthylamine. Quant à l'ammoniaque et au reste de la méthylamine, ils se dégagent à l'état de gaz et sont condensés par l'eau.

Le mélange des trois bases méthylées est mis en contact avec l'éther oxalique; aussitôt la méthylamine se solidifie en masse cristalline de diméthylloxamide



la diméthylamine se transforme en diméthylloxamate d'éthyle

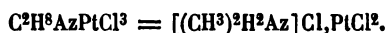


liquide bouillant entre 240° et 250°, tandis que la triméthylamine reste intacte et peut être séparée du mélange par la distillation au bain-marie. Le diméthylloxamate d'éthyle étant assez soluble dans l'eau, se sépare de la diméthylloxamide par l'action de l'eau froide. Distillé avec l'hydrate de potasse, le diméthylloxamate d'éthyle produit de l'oxalate de potasse et un mélange d'alcool et de diméthylamine.

Évaporé avec de l'acide chlorhydrique, le produit de la distillation fournit un résidu cristallisé de chlorure de diméthylammonium dont on dégage, au moyen d'un alcali, la diméthylamine pure.

L'ammoniaque diméthylrique est très-alcaline, assez soluble dans l'eau. Son point d'ébullition coïncide avec celui de la triméthylamine; elle bout entre 8° et 9°.

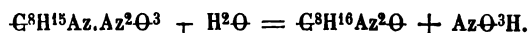
L'auteur a fixé la composition de la diméthylamine par l'analyse des sels de platine et d'or. Le premier est un des plus beaux sels de platine qui existent; il contient :



Le sel d'or, qui cristallise bien, possède une composition analogue.

M. Gössmann avait annoncé qu'en distillant le sulfite d'acétylammonium (combinaison d'aldéhyde et de bisulfite d'ammonium) avec de la chaux potassée on obtient de l'éthylamine. M. Petersen affirme que c'est de la diméthylamine qui se forme dans cette circonstance. Mais M. Hofmann, bien qu'il ait reconnu la formation d'une base volatile inflammable parmi celles qui se dégagent dans la distillation du sulfite

ensuite par l'eau et aura fourni de l'acide azotique en même temps que le nouveau produit, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



Le rapport qui existe entre la formule $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}$ et celle de la *conhydrine* $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{AzO}$ avait fait incliner l'auteur à considérer le corps nouveau comme de la conhydrine dans laquelle 1 atome d'hydrogène serait remplacé par 1 atome d'azote ; et d'après cette manière de voir, il l'avait appelé *azoconhydrine*. Diverses raisons l'ont conduit à douter qu'il existe de pareilles relations entre ces deux corps ; toutefois, faute de meilleur nom, il a conservé provisoirement celui d'azoconhydrine.

En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec à travers une solution d'azoconhydrine dans l'éther anhydre, on voit la liqueur se prendre en un magma de cristaux aciculaires d'un blanc éclatant. Ces cristaux paraissent être des chlorhydrates d'éthylconiine formée par l'intervention de l'éther. L'azoconhydrine sèche est transformée par le gaz chlorhydrique en chlorhydrate de coniine ; il se dégage en même temps un gaz renfermant 1 volume d'azote et 2 volumes de bioxyde d'azote.

La densité de vapeur de l'azoconhydrine a été prise par le procédé de M. Hofmann modifié par l'auteur. Pour éviter la décomposition de la vapeur, il a eu soin de la mélanger avec une grande quantité d'hydrogène. Le chiffre trouvé conduirait à quadrupler la formule donnée plus haut, qui deviendrait alors $\text{C}^{32}\text{H}^{64}\text{Az}^8\text{O}^4$.

L'azoconhydrine mise en contact avec un excès d'acide phosphorique anhydre et chauffée à 80 ou 90°, donne lieu à une vive réaction que l'on modère un peu en ajoutant du verre pilé au mélange. Un gaz se dégage avec rapidité, et il se produit une huile jaunâtre d'une odeur pénétrante et désagréable, qui n'est autre chose qu'un hydrogène carboné. Ce liquide bout à 126°, sous la pression de 738 millimètres ; sa densité à 18° est de 0,7607. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. La composition et la densité de sa vapeur lui assignent la formule C^8H^{14} , et pour rappeler les relations qui le lient à la coniine, l'auteur lui a donné le nom de *conylène*. Le gaz dégagé dans la réaction est de l'azote presque pur.

Le brome se combine avec le conylène avec une extrême énergie, et donne lieu par son action directe à un produit renfermant plus de 2 atomes de brome. On obtient un bibromure de conylène en mélangeant peu à peu une solution alcoolique de conylène bien refroidie avec une solution alcoolique de brome, jusqu'à ce que le mélange conserve après

l'agitation une légère coloration jaune. On précipite le bromure formé par l'eau; on le lave avec de la potasse étendue et avec de l'eau; on le dissout dans l'éther; on dessèche le mélange avec du chlorure de calcium et on chasse l'éther par évaporation dans le vide.

Le bromure de conylène ainsi obtenu, $C^8H^{14}Br^2$, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à $16^{\circ},25$ est de 1,5679. Son odeur est désagréable et rappelle celle de la moutarde.

Traité par l'hydrate de potasse en poudre, il fournit un liquide qui, rectifié deux fois dans un courant d'hydrogène à $140-150^{\circ}$, est parfaitement incolore et plus léger que l'eau. La composition de ce nouveau produit répond à peu près à la formule $C^8H^{14}O$; ce serait donc de l'oxyde de conylène.

L'auteur a été arrêté dans son travail par le manque de matière. Avec la coniine du commerce il n'a pas réussi à obtenir l'azoconhydrine; à un certain moment de l'absorption du gaz nitreux, il s'est toujours produit une décomposition tumultueuse. Peut-être ce fait tient-il à la présence dans la coniine du commerce d'une quantité notable de méthylconiine.

En terminant, M. Wertheim émet la supposition que la conhydrine $C^8H^{17}AzO$ pourrait peut-être s'obtenir par la combinaison directe de l'ammoniaque avec l'oxyde de conylène $C^8H^{14}O$, et que la coniine elle-même (qu'il formule de la manière suivante : $\begin{matrix} C^8H^{14} \\ H \end{matrix} \bigg\} Az$) pourrait être régénérée par l'action du bromure de conylène sur l'ammoniaque.

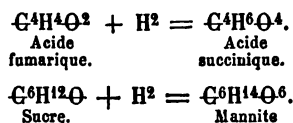
Transformation du sucre en mannite, par M. E. LINNEMANN (1).

On sait que les acides malique, fumarique et maléique se transforment en acide succinique par la fermentation en présence du fromage. Dans cette fermentation, qui est une réduction, l'acide malique perd de l'oxygène, les acides fumarique et maléique absorbent de l'hydrogène, et M. Kekulé a fait voir que cette addition d'hydrogène peut être effectuée directement.

On sait d'un autre côté que la mannite se produit dans la fermentation lactique et visqueuse du sucre, et comme on remarque entre ce corps et le sucre la même différence qu'entre les acides fumarique et maléique et l'acide succinique, on pouvait espérer réaliser la transfor-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 136. [Nouv. sér., t. XLVII.] Juillet 1862.

mation de la mannite en sucre par une addition directe d'hydrogène :



L'expérience a réalisé cette prévision. Elle réussit avec le sucre de canne interverti par l'acide sulfurique à la température ordinaire. Dans la solution débarrassée de l'acide sulfurique, concentrée et additionnée d'une petite quantité de potasse, on introduit peu à peu de petites quantités d'amalgame de sodium. L'hydrogène est entièrement absorbé et la liqueur s'échauffe de telle sorte qu'il est nécessaire de la refroidir. La réaction terminée, on neutralise par l'acide sulfurique, on évapore et on reprend par l'alcool. La solution alcoolique évaporée en consistance sirupeuse, dépose peu à peu la mannite en cristaux. Ce corps offre la composition et le point de fusion 165°-166° de la mannite ordinaire. Une solution concentrée de sucre interverti absorbe le brome en quantité notable. Il ne se forme que peu d'acide bromhydrique, et il est probable que le brome s'ajoute directement au sucre de manière à former de la mannite dibromée.

Recherches sur la formation de la matière grasse et de la mannite dans les olives, par M. S. DE LUCA (1).

Il résulte de ces recherches que le noyau est le premier à se développer dans les olives. Lorsqu'il est arrivé à son maximum de développement, le poids de la pulpe égale celui du noyau. Ensuite la pulpe seule augmente de poids. La matière verte des feuilles et des fruits de l'olivier est toujours accompagnée de mannite. Presque toutes les parties de l'olivier en contiennent. Dans les feuilles, en petite quantité d'abord, elle augmente, puis diminue pendant la floraison, et disparaît quand les feuilles jaunissent. La mannite se retrouve en abondance dans les fleurs de l'olivier. Après la fécondation, les fleurs qui tombent n'en renferment plus du tout. Les olives à peine formées en contiennent beaucoup. On en retrouve tant que les olives restent vertes ; mais une fois que ces fruits sont parfaitement mûrs, ils n'en renferment plus traces. La chlorophylle accompagne toujours la mannite et disparaît avec elle.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 470 et 506.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE 1 1

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

DES SÉANCES DU MOIS DE JANVIER 1863.

SÉANCE DU 9 JANVIER.

Présidence de M. Le Blanc.

M. WILLM est nommé membre correspondant.

M. GUICHARD expose devant la Société des considérations de nombres en chimie.

Avant de procéder à l'élection des membres du bureau et du conseil, M. président fait connaître les membres du conseil.

M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE est nommé président en remplacement de M. BALARD.

Sont proclamés vice-présidents pour deux ans MM. PÉLIGOT et PASTEUR, en remplacement de MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et J. REGNAULD.

MM. CLOEZ, trésorier, et PERROT, archiviste, sont réélus pour trois ans.

MM. BALARD, J. REGNAULD, BOUDET, BARRESWIL, DE LUYNES, sont proclamés membres du conseil en remplacement de MM. DE SENARMONT, décédé, TROOST, DEBRAY, BARRAL (membres sortants) et PASTEUR, nommé vice-président.

En conséquence, voici la composition du Bureau et du Conseil pour 1863 :

Président d'honneur : M. DUMAS.

Président pour 1863 : M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Vice-présidents : MM. E. PÉLIGOT, PASTEUR, A. WURTZ, LE BLANC.

Secrétaires : MM. JULES BOUIS, CH. FRIEDEL.

Vice-secrétaires : MM. A. RICHE, L. GRANDEAU.

Trésorier : M. CLOEZ.

Archiviste : M. PERROT.

Membres du Conseil :

MM. BALARD.	MM. FRÉMY (E.).
BARNESWIL.	GIRARD (Aimé).
BERTHELOT.	GUIGNET.
BOUDET (F.).	LUYNES (de).
CAHOURS (A.).	REGNAULD (J.).
FORDOS.	THÉNARD (baron P.).

SÉANCE DU 23 JANVIER.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE exprime sa reconnaissance envers la Société qui l'a nommé président, et propose d'offrir des remerciements à M. BALARD pour la part active qu'il a prise aux travaux de la Société pendant sa présidence.

MM. POINSOT, LELONG, GUICHARD, GEORGES SALET sont nommés membres résidents.

M. FRIEDEL, au nom de M. BOUDET, rapporteur de la commission des fonds, donne lecture du rapport sur les comptes du trésorier.

Des remerciements sont votés au rapporteur et à M. CLOEZ.

M. L. GRANDEAU offre à la Société un exemplaire de son mémoire intitulé *Recherches sur la présence du rubidium et du césium dans les eaux minérales, les minéraux et les végétaux*. Il présente en outre, au nom de M. Bunsen, un échantillon de rubidium métallique et donne des indications sur la préparation et les propriétés de ce corps simple.

M. WURTZ présente, au nom de M. Schiff, un travail relatif à l'action de l'aniline sur différents sels, et, de la part de M. Frankland, des recherches sur la réaction du zinc-éthyle sur l'éther oxalique.

M. WURTZ expose ensuite ses travaux sur la synthèse de l'amylène.

Cette communication donne lieu à quelques remarques sur l'isomérisie échangées entre MM. WURTZ et PASTEUR.

M. LAUTH fait connaître ce fait que l'eau passant en vapeur sur le sulfure de barium chauffé au rouge est décomposée et produit du sulfate de baryte avec dégagement d'hydrogène.

M. CORNU montre une magnifique cristallisation d'hydrate de protoxyde de zinc obtenue par décomposition électrochimique.

M. NAQUET continue l'exposé de ses recherches sur le toluène chloré.

Dans une séance extraordinaire et publique, qui a eu lieu le 30 janvier, M. Lamy, professeur de physique à la Faculté des sciences de Lille, a fait une leçon sur le *Thallium*.

Cette leçon sera publiée.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur la synthèse de quelques carbures d'hydrogène.

par M. Ad. WURM.

On sait combien sont nombreux les hydrogènes carbonés et quel intérêt s'attache à l'histoire de cette classe de corps dont on a souvent dit, depuis Laurent, qu'ils constituent la base de la chimie organique. En effet, si le carbone se combinait par à l'hydrogène en tant de proportions pour former des combinaisons à la fois si nombreuses et si stables, la chimie du carbone serait bien plus simple et n'offrirait point ce cachet particulier qui l'éloigne tant de la chimie de ces autres éléments : tétratomique, le silicium.

Un des traits les plus caractéristiques de l'histoire des carbures d'hydrogène réside dans ce fait que les atomes de carbone et d'hydrogène s'accroissent en proportions diverses dans une seule et même molécule, de manière à former des carbures de plus en plus complexes, et appartenant à diverses séries — les séries homologues lorsque le nombre des atomes de carbone est d'ailleurs augmenté régulièrement, de manière que chaque terme diffère du précédent qui le précède immédiatement par CH_2 .

C'est un problème digne d'attention que de reconnaître à quel point on a procédé de cette accumulation. Les séries homologues peuvent servir à la constitution des hydrogènes carbonés et par suite à reconnaître les radicaux qui en dérivent par substitution.

L'expérience ne nous a fourni jusqu'ici qu'un très-petit nombre de données concernant le problème que nous venons de poser. La seule qui nous ait permis de passer du chlorure de mercure à l'état d'un carbure est celle de M. Perrot (1) a vu se former deux hydrogènes carbonés, outre autres de l'éthylène. Ce corps a probablement pu se former dans ces conditions par l'addition de deux atomes de mercure.



(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, t. 20, p. 10.

L'expérience est intéressante, mais le procédé n'est rien moins qu'élégant; car on ne peut espérer réaliser des synthèses nettes et instructives en soumettant des molécules plus ou moins complexes à la rude épreuve d'une chaleur rouge.

En faisant réagir le cuivre et l'eau sur l'iodure de méthylène, M. Boutlerow (1) a vu se former de l'éthylène et ses homologues supérieurs. Ici la réaction est plus claire, et l'on peut admettre à bon droit que l'éthylène et le propylène sont formés par l'accumulation de 2 ou de 3 molécules de méthylène.



Il m'a semblé que le problème de la génération synthétique d'hydrogènes carbonés, de la forme C^nH^{2n} , pouvait être attaqué d'une autre manière. Un tel hydrogène carboné pourrait se former en effet par la réunion de deux groupes hydrocarbonés, dont l'un serait plus riche en hydrogène et l'autre moins riche en hydrogène que les carbures de la forme C^nH^{2n} .

L'expérience a prouvé qu'une telle synthèse peut être réalisée par la réaction de l'iodure d'allyle sur le zinc-éthyle. L'objet de la présente note est de décrire cette expérience.

Lorsqu'on mêle deux molécules d'iodure d'allyle $\text{C}^3\text{H}^5\text{I}$ avec une molécule de zinc-éthyle $(\text{C}^2\text{H}^5)^2 \text{Zn}$, le mélange devient incolore et dégage quelques bulles de gaz provenant d'une trace d'humidité. On enferme ce liquide dans des tubes de verre très-fort dans lesquels on doit laisser un volume d'air considérable, les $\frac{4}{5}$ au moins. On chauffe ensuite les tubes au bain-marie. La réaction s'accomplit immédiatement en donnant naissance à de l'iodure de zinc, qui forme sur la paroi du tube un dépôt blanc, et à un liquide léger et incolore; en même temps une quantité considérable de gaz s'accumule dans le tube.

Pour que cette réaction s'accomplisse comme on vient de l'indiquer, il est essentiel d'apporter les plus grands soins à la préparation de l'iodure d'allyle et de suivre exactement le procédé indiqué par M. Berthelot. Lorsque, après avoir chauffé pendant 24 heures au bain-marie, on voit que le dépôt blanc n'augmente plus, on laisse refroidir les tubes, on les entoure d'un mélange réfrigérant et on en ouvre les pointes au chalumeau. Aussitôt, des torrents de gaz s'échappent avec bruit. De là, la nécessité de leur offrir un grand espace dans le tube, pour évi-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, année 1861, p. 89.

ter les explosions et aussi pour empêcher la projection d'une partie du liquide au moment de l'ouverture du tube.

Dans plusieurs des nombreuses opérations qui ont été exécutées, on a recueilli les gaz. On a reconnu qu'une boule de coke imprégnée d'acide sulfurique fumant absorbait une quantité notable de ces gaz.

Le résidu se dissout en grande partie et abondamment dans l'alcool, ce qui paraît y indiquer la présence de l'éthyle, et il reste un dernier résidu peu considérable.

Plusieurs litres de ce mélange gazeux ayant été traités par le brome, on a obtenu un mélange de bromures qui ont été séparés par distillation fractionnée. L'un d'eux bouillait vers 130° et offrait la composition du bromure d'éthylène;

0,310 de matière ont donné 0,0685 d'eau, et 0,1475 d'acide carbonique.

	Expérience	$C^2H^4Br^2$
Carbone	12,96	12,76
Hydrogène	2,45	2,01
Brome	n	85,12
		99,89

L'autre bromure bouillait de 140 — 150° et a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la composition du bromure de propylène.

0,5585 de matière ont donné 0,164 d'eau et 0,357 d'acide carbonique.

	Expérience	$C^3H^6Br^2$
Carbone	17,43	17,82
Hydrogène	3,26	2,97
Brome	n	79,21
		100,00

Le liquide volatil qui reste dans les tubes est soumis à la distillation. Celle-ci peut s'effectuer en plongeant les tubes eux-mêmes dans un bain-marie après y avoir adapté un tube recourbé à angle aigu, et dont la longue branche se rend dans un matras soigneusement refroidi par un mélange réfrigérant. A la température de l'eau bouillante, il reste une certaine quantité du liquide dans les tubes. Celui qui a passé est un mélange qui commence à entrer en ébullition à 25° environ. On le sépare en 2 parties par une nouvelle distillation fractionnée, en recueillant à part ce qui passe avant 50°. Les deux parties, surtout la dernière, renferment de l'iode. Il est donc nécessaire de les enfermer avec du sodium dans des tubes ou dans des matras résistants et de chauffer au bain-marie pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, on les soumet à de nouvelles distillations fractionnées. On parvient encore à retirer du liquide le moins volatil une certaine

quantité d'un carbure bouillant au-dessous de 50°; on réunit cette portion au liquide le plus volatil, et puis on sépare de celui-ci par distillation tout ce qui passe avant 40°. Ce liquide présente le point d'ébullition, la composition et la densité de vapeur de l'amylène, ou plutôt d'un mélange d'amylène et d'hydrure d'amyle. Il commence à bouillir vers 28°, point d'ébullition de l'hydrure d'amyle. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^{gr},174 de matière ont donné 0,238 d'eau et 0,535 d'acide carbonique.

	Expérience	C ⁵ H ¹⁰	C ⁵ H ¹²
Carbone	83,85	85,71	83,33
Hydrogène	15,17	14,29	16,67
	99,02	100,00	100,00

La densité de vapeur de ce produit a été déterminée par le procédé de Gay-Lussac. Voici les données de l'expérience :

Poids de la substance	0 ^{gr} ,1135
Température	145°
Volume de la vapeur à 145°	63,cc3
Différence de niveau de mercure	0 ^m ,089
Baromètre	0 ^m ,7615

D'où l'on déduit pour la densité de vapeur cherchée, le nombre 2,405; le nombre théorique est de 2,423.

Dans le but de vérifier l'identité de ce carbure d'hydrogène avec l'amylène (qui contient toujours, comme on sait, une certaine quantité d'hydrure d'amyle), on l'a soumis aux épreuves suivantes :

I. Une certaine quantité de ce carbure a été traitée par le brome à une basse température. Le brome s'y est énergiquement combiné. Le liquide, débarrassé de l'excès de brome par des lavages avec une solution froide de potasse caustique, a été soumis à la distillation fractionnée. Il a passé d'abord à la distillation un liquide très-volatil qui, après avoir été chauffé dans un tube fermé avec du sodium, a passé tout entier à la distillation à 28°. On a constaté, par l'analyse, que ce liquide offrait la composition de l'hydrure d'amyle, dont il possédait d'ailleurs le point d'ébullition.

Après la distillation du liquide volatil dont il s'agit, le thermomètre s'est élevé brusquement jusqu'à 170°. Presque tout a passé entre cette température et 190°. Soumis à une nouvelle distillation, le produit a passé entre 177-183°. Il présente exactement la composition et le point d'ébullition du bromure d'amylène.

0,2895 de matière ont donné 0,117 d'eau et 0,2735 d'acide carbonique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

		C^5H^{10}
Carbone	25,7	26,04
Hydrogène	4,4	4,3
Bromé	"	69,5
		100,0

II. 4^{gr},3 de ce bromure ont été traités par 6^{gr},5 d'acétate de potasse, une petite quantité d'acide acétique, d'après le procédé qui a été employé il y a quelques années pour la préparation de l'amylglycol. Le liquide chauffé à 100°, a été épuisé par l'éther; le liquide éthéré a été soumis à la distillation, et la partie bouillant au-dessus de 140°, a été traitée avec précaution par de la potasse caustique en poudre. En chauffant ce produit au bain d'huile, on a obtenu une petite quantité d'un liquide dont on a retiré par une nouvelle distillation quelques gouttes d'amylglycol. Celui-ci était parfaitement incolore, épais, miscible à l'eau, laissant toutefois un léger nuage blanc à une trace d'impureté. Il a donné à l'analyse des nombres assez voisins de ceux qu'exige la formule $C^5H^{12}O^2$.

0^{gr},2195 de matière ont donné 0^{gr},451 d'eau et 0^{gr},451 d'acide carbonique.

	$C^5H^{12}O^2$
Carbone	57,69
Hydrogène	11,54
Oxygène	30,77
	100,00

III. Quelques grammes du bromure ont été décomposés par la potasse alcoolique. La réaction a été immédiate; il s'est formé du bromure de potassium et un liquide alcoolique a passé à la distillation. Ce liquide ayant été précipité par l'eau, on a obtenu un produit offrant le point d'ébullition et la composition de l'amylène bromé.

I. 0^{gr},325 de matière bouillant de 104° à 112°, ont donné 0^{gr},1975 d'eau et 0^{gr},495 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},224 de matière bouillant de 112° à 115°, ont donné 0^{gr},127 d'eau et 0^{gr},330 d'acide carbonique.

	104°-112°.	112°-115°.	C^5H^9Br .
Carbone	41,50	40,17	40,24
Hydrogène	6,74	6,28	6,04
Bromé	"	"	53,72
			100,00

IV. Une certaine quantité de l'hydrogène carboné primitif, bouillant au-dessous de 40°, a été chauffée en vase clos pendant plusieurs jours avec une solution concentrée d'acide iodhydrique. Au bout de ce

temps, le liquide insoluble avait augmenté de volume. On l'a séparé de l'excès de solution iodhydrique, on l'a décoloré en l'agitant avec une solution étendue de potasse caustique, et on l'a soumis à la distillation. L'ébullition ayant commencé vers 30°, on a recueilli ce qui a passé avant 50°. On a enfermé ce produit, le plus volatil, avec du sodium, dans un tube scellé qu'on a chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie. Le contenu de ce tube ayant été soumis à la distillation, tout a passé entre 28° et 30°.

0^{gr},176 de ce produit bouillant entre 28° et 30° ont donné 0^{gr},262 d'eau et 0^{gr},5405 d'acide carbonique.

		C ⁵ H ¹²
Carbone	83,7	83,34
Hydrogène	16,1	16,66
	99,8	100,00

On voit que ce produit présentait la composition de l'hydrure d'amyle.

En continuant la distillation du liquide iodé dont ce carbure volatil s'était dégagé, on a vu le thermomètre s'élever graduellement jusqu'à 130°. On a recueilli ce qui a passé entre cette température et 150°. Cette portion du liquide distillé était colorée par de l'iode mis en liberté. On l'a soumise à une nouvelle distillation et on a observé que la plus grande partie du liquide passait entre 140° et 150°. Cette partie a été soumise à l'analyse. Voici les nombres obtenus avec les produits résultant de différentes opérations :

I. 0^{gr},3645 de matière ayant distillé entre 140 et 150°, ont donné 0^{gr},181 d'eau et 0^{gr},397 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},3165 de matière passant entre 145 et 147°, ont donné 0^{gr},162 d'eau et 0^{gr},366 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},2955 de matière passant de 140 à 145°, ont donné 0^{gr},156 d'eau et 0^{gr},3265 d'acide carbonique.

IV. 0^{gr},338 de matière passant de 145 à 148°, ont donné 0^{gr},170 d'eau et 0^{gr},3695 d'acide carbonique.

V. 0^{gr},444 de matière passant de 140 à 145°, ont donné 0^{gr},2195 d'eau et 0^{gr},4915 d'acide carbonique.

	I.	II.	III.	IV.	V.	C ⁵ H ¹¹ I
Carbone	29,70	30,73	30,13	29,81	30,18	30,30
Hydrogène	5,51	5,68	5,85	5,58	5,48	5,55
Iode	»	»	»	»	»	64,15
						100,00

Le composé C⁵H¹¹I ainsi obtenu se comporte exactement comme l'iodhydrate d'amylène lorsqu'on le traite par l'acétate d'argent. Il ré-

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

agit sur ce sel à la température ordinaire en produisant un dégagement de chaleur très-sensible. Il se dégage dans ce cas une vapeur flammable qui est sans doute de l'amyène régénéré.

Le même composé ayant été traité par l'oxyde d'argent et a obtenu une petite quantité d'un liquide qui était probablement l'hydrate d'amyène; mais ce dernier fait n'a pas été établi par l'analyse. On a dû se contenter de traiter le liquide dont il s'agit par l'acide sulfurique, qui ne l'a point dissous, mais en a séparé une petite couche d'un liquide incolore. On sait que tel est le mode d'action de l'acide sulfurique sur l'hydrate d'amyène.

Indépendamment de l'iodhydrate C_6H^{10},HI dont on vient de décrire les propriétés, l'action de l'acide iodhydrique sur l'hydrocarbure volatil résultant de l'action du zinc sur l'iodure d'éthyle donne naissance à un autre iodure qui est plus volatil sans doute. Cet iodure non volatil offre la composition d'un diiodhydrate d'

composé formé par l'action de l'acide iodhydrique sur une petite quantité d'allyle entraîné par l'hydrate le plus volatil.

0,553 de matière ont donné 0,553 d'eau et 0,455 d'acide carbonique.

	Expérience.	C_6H^{10},HI .
Carbone	22,05	21,30
Hydrogène	3,41	5,56
Iode	»	73,15
		100,01

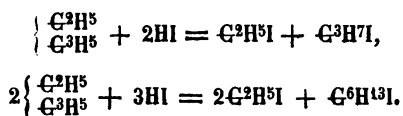
Dans quelques opérations (car les expériences dont il s'agit ne pouvant pas être faites sur une grande échelle, ont été répétées 5 ou 6 fois) on a obtenu, indépendamment d'un iodure bouillant de 140° à 150°, un autre iodure beaucoup plus volatil qui a passé à la distillation entre 70° et 80°, et qui s'est montré identique par sa composition et ses propriétés avec l'iodure d'éthyle.

I. 0,6805 de cet iodure bouillant de 73°-75°, ont donné 0,2035 d'eau et 0,4025 d'acide carbonique.

II. 0,5565 de matière ont donné 0,555 d'eau et 0,328 d'acide carbonique.

	I.	II.	C_2H_5I
Carbone	16,12	16,07	15,38
Hydrogène	3,32	3,16	3,20
Iode	»	»	81,42
			100,00

La formation de cet iodure par l'action de l'acide iodhydrique sur le carbure d'hydrogène le plus volatil formé par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure d'allyle, m'a suggéré la pensée que ce carbure d'hydrogène pouvait être un mélange d'amylène ordinaire avec un carbure isomérique formé par l'union des deux groupes éthyle et allyle. S'il en était ainsi, on comprendrait en effet que l'amylène donnant de l'iodhydrate d'amylène par l'action de l'acide iodhydrique, le carbure isomérique se fût scindé en deux iodures par l'action du même acide. Ainsi il aurait pu donner, indépendamment de l'iodure d'éthyle, soit de l'iodure de propyle, soit de l'iodure d'hexyle ou plutôt de l'iodhydrate d'hexylène d'après les équations suivantes :



Il m'a été impossible d'isoler de l'iodure de propyle parmi les produits de l'action de l'acide iodhydrique sur le carbure d'hydrogène dont il s'agit. Mais j'ai obtenu une seule fois, en analysant un iodure qui avait passé entre 145° et 165°, des nombres qui se rapprochent sensiblement de ceux qu'exige la formule $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{I}$.

0^{gr},444 de matière ont donné 0^{gr},396 d'eau et 0^{gr},5295 d'acide carbonique.

	Expérience.	$\text{C}^6\text{H}^{13}\text{I}$
Carbone	32,52	33,96
Hydrogène	5,90	6,16
Iode	»	59,88
		100,00

Néanmoins je ne considère pas comme démontrée la formation de l'iodure $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{I}$, et j'ajoute que celle de l'iodure d'éthyle dont il s'agit n'est point constante.

Telles sont les expériences qui ont été faites sur les hydrocarbures les plus volatils formés par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure d'allyle, expériences laborieuses et dont le cours a été interrompu bien des fois par les explosions des tubes dans lesquels on avait chauffé le mélange.

Indépendamment de ces hydrocarbures, qui sont un mélange de C^5H^{12} et de C^5H^{10} , il s'en forme d'autres dans la réaction du zinc-éthyle sur l'iodure d'allyle. C'est d'abord de l'allyle en quantité assez notable. Ce corps bout, d'après M. Berthelot, à 59°, et il est facile de le séparer par distillation fractionnée. Il est facile aussi de le reconnaître

par la propriété caractéristique qu'il possède de s'unir au brome pour former un tétrabromure solide $\left. \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix} \right\} \text{Br}^4$.

Les tubes dans lesquels s'est accomplie la réaction du zinc-éthyle sur l'iodure d'éthyle, et qui ont été chauffés au bain-marie, contiennent encore, indépendamment de l'iodure de zinc et d'un excès d'iodure d'allyle ou de zinc-éthyle, d'autres carbures d'hydrogène. Pour les isoler on introduit dans ces tubes de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, on sépare le liquide oléagineux qui se forme, on le dessèche et on le chauffe avec du sodium, en vase clos, pour enlever l'iode. En distillant le tout au bain d'huile, on en sépare un mélange de carbures d'hydrogène. Dans le cas où ce mélange renferme de l'allyle, il commence à bouillir à 50°; mais le point d'ébullition s'élève rapidement. J'ai lieu de croire que si les expériences pouvaient être faites sur une grande échelle, on pourrait séparer ce qui passe entre 100° et 150° de plusieurs carbures d'hydrogène. Dans tous les cas on recueille une quantité assez sensible de liquide vers 160°, et puis le thermomètre monte jusqu'au dessus de 200°. On a soumis à l'analyse les produits qui avaient passé entre 148° et 162° et entre 200° et 220°.

- I. 0^{gr},162 de matière ont donné 0^{gr},217 d'eau et 0^{gr},5125 d'acide carbonique.
 II. 0^{gr},1525 — 0^{gr},182 — 0^{gr},4865 —

	148°-162°.	200°-220°.	C^nH^{2n} .
Carbone	85,9	86,8	85,7
Hydrogène	14,7	13,2	14,3

Le produit passant de 148° à 162° offrait la composition et la densité de vapeur du diamylène $\text{C}^{10}\text{H}^{20}$. Cette densité de vapeur a été trouvée égale à 4,80. Le chiffre théorique est 4,84. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,315
Température du bain	249°
Température de la balance	24°
Baromètre	757 ^{mm}
Capacité du ballon	155 ^{cc}
Air restant	4 ^{cc}

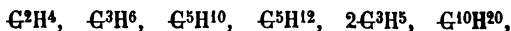
Ce carbure possède d'ailleurs la propriété de se combiner énergiquement avec le brome, comme le fait le diamylène (Bauer).

Quant aux carbures d'hydrogène passant au-dessus de 200°, ils renfermaient plus de carbone et moins d'hydrogène que n'exige la formule C^nH^{2n} , circonstance qui explique comment, par une sorte de compensation, le carbure d'hydrogène passant de 28° à 30° et formé dans la

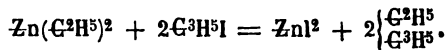
même réaction, renferme plus d'hydrogène que n'en exige la formule



Les expériences qui précèdent mettent en évidence la complication de la réaction qui se passe entre l'iodure d'allyle et le zinc-éthyle. Elles mettent hors de doute la formation des hydrogènes carbonés suivants :



sans parler de l'éthyle et de l'hydrure d'éthyle dont la formation n'a pas été établie par l'analyse et des carbures d'hydrogène à point d'ébullition très-élevé. La formation de ces hydrogènes carbonés peut s'interpréter par des équations très-simples. En ce qui concerne le carbure C^5H^{10} , il prend évidemment naissance par une synthèse régulière, c'est-à-dire par l'addition du radical allyle au radical éthyle



Dans la première communication faite à la Société chimique et à l'Académie, de ces expériences qui m'ont occupé pendant plus de trois ans, j'ai cru pouvoir désigner le carbure d'hydrogène C^5H^{10} sous le nom d'amylène. Je pense que cela est encore permis aujourd'hui après cette vérification laborieuse. Car ce carbure, qui bout à la même température que l'amylène, se confond avec ce corps par les propriétés chimiques suivantes :

1° Il se combine directement avec le brome pour former un bromure offrant la même composition et le même point d'ébullition que le bromure d'amylène.

2° Ce bromure $C^5H^{10}Br^2$ peut être converti en amylglycol. Sous l'influence de la potasse alcoolique il se dédouble en HBr et en amylène bromé.

3° Comme l'amylène, le carbure d'hydrogène dont il s'agit se combine directement avec l'acide iodhydrique pour former un iodhydrate $C^5H^{10}HI$ qui se comporte avec l'oxyde d'argent et l'eau et avec l'acétate d'argent comme l'iodhydrate d'amylène.

4° Enfin, ce carbure d'hydrogène possède comme l'amylène la propriété de doubler sa molécule pour former le carbure $C^{10}H^{20}$ (diamylène).

La seule différence que j'ai cru remarquer entre l'amylène et le carbure d'hydrogène dont il s'agit, réside dans le point d'ébullition de l'iodhydrate. Tandis que l'iodhydrate d'amylène bout vers 130°, le point d'ébullition de l'autre iodhydrate est plus élevé de 10 à 15°. Mais

nous avons vu qu'il avait été séparé par distillation fractionnée d'un autre iodure peu ou point volatil, et dont quelques traces mélangées peuvent élever le point d'ébullition dont il s'agit. Il ne faut donc point attribuer à cette différence entre les points d'ébullition une valeur exagérée. Je la signale, mais je crois qu'elle est insuffisante pour établir des relations d'isomérisie entre l'amylène provenant de l'alcool amylique et l'amylène formé par synthèse dans la réaction du zinc-éthyle sur l'iodure d'allyle.

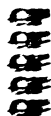
Et pourtant, à tout prendre, cette question d'isomérisie que j'ai soulevée dans ma première communication ne paraît point définitivement résolue par mes recherches. Car il peut exister des isoméries tellement fines qu'il serait impossible de les découvrir par des expériences du genre de celles que j'ai pu instituer. La théorie prévoit de telles isoméries, et j'ai fait remarquer qu'un carbure $\begin{smallmatrix} C^H \\ C^H \end{smallmatrix}$ pourrait être isomérique avec le carbure $\begin{smallmatrix} C^H \\ C^H \end{smallmatrix}$.

Ces formules expriment le mode de formation de ces hydrogènes carbonés. C'est le sens général des formules typiques qui ne préjugent rien sur la constitution intime du corps. Il se peut que deux carbures d'hydrogène formés en vertu de réactions différentes, et auxquels par conséquent on peut attribuer deux formules typiques différentes, soient néanmoins identiques par leur constitution. En effet, au moment de la combinaison, de la réunion des deux groupes, il peut s'effectuer un mouvement moléculaire qui fixe la constitution et que la formule typique est impuissante à exprimer.

Mais des formules du genre de celles qui viennent d'être indiquées pourraient exprimer plus que le mode de formation ou les réactions et indiquer certaines différences moléculaires caractéristiques d'un cas d'isomérisie. Ce seraient alors des formules de constitution. Je n'exprime ce point de vue en terminant.

L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire sur la constitution de l'amylène (et qui s'appuie sur les faits observés par M. Boulewer, p. 52), consiste à supposer que chaque atome de carbone est combiné avec 2 atomes d'hydrogène.

La formule

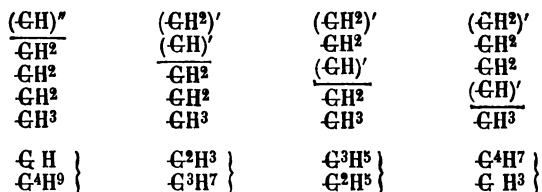


exprimerait cette hypothèse, et l'on voit que des 5 atomes de car-

bone tétratomique, les trois intermédiaires seraient complètement saturés; car ils sont combinés chacun avec 2 atomes d'hydrogène et échangent deux unités de combinaison avec les 2 atomes de carbone voisins. Au contraire les 2 atomes de carbone placés aux extrémités n'échangent chacun avec son unique voisin qu'une seule unité de combinaison. Il en résulte que chacun de ces derniers atomes de carbone n'étant saturé que par 3 unités de combinaison, il s'en faut de deux unités de combinaison que le groupe tout entier soit saturé. Voilà pourquoi l'amylène peut se combiner avec 2 atomes de brome ou de chlore. Sans vouloir exprimer la position exacte des atomes, on indique par la formule précédente que 3 atomes de carbone sont en relation étroite entre eux et avec les deux autres; tandis qu'il n'en est pas de même pour les deux derniers atomes (ceux des extrémités), entre lesquels on peut supposer qu'il existe une plus grande distance ou une lacune.

Mais on conçoit aussi que les atomes d'hydrogène soient irrégulièrement partagés entre les atomes de carbone. Ainsi, tout en conservant pour ceux-ci la disposition indiquée dans la formule précédente, on peut supposer que les atomes d'hydrogène soient distribués de telle manière que 3 atomes de carbone soient combinés avec 2 atomes d'hydrogène, que le quatrième soit combiné avec 1 atome d'hydrogène, et le cinquième avec 3. Les formules suivantes expriment cette pensée (1).

On peut admettre de plus que, suivant la place qu'occupe dans la molécule l'atome de carbone qui n'est combiné qu'avec 1 atome d'hydrogène, la forme ou la structure de la molécule est différente et qu'il doit exister dans cette molécule des lacunes qui sont indiquées par les accents ' et " et par les traits horizontaux.



(1) Ces formules rationnelles ne sont point les seules que l'on puisse imaginer. En effet on pourrait supposer que 2 atomes de carbone soient combinés avec 3 atomes d'hydrogène, 2 autres atomes de carbone avec un seul atome, et le cinquième avec 2 atomes d'hydrogène, ou encore que 2 atomes de carbone soient combinés avec 3 atomes d'hydrogène, 2 autres avec 2 atomes d'hydrogène et que le dernier atome de carbone soit isolé. La structure de la molécule serait évidemment différente suivant la place qu'occuperaient les atomes de carbone

carbures d'hydrogène et des radicaux organiques, théorie que je compte appuyer prochainement par de nouveaux faits.

Note sur une cristallisation d'oxyde de zinc hydraté, par M. CORNU.

Depuis les belles expériences de M. Becquerel sur les actions électrochimiques très-lentes, on a pu former ou reproduire une série de minéraux aussi intéressants par leur forme que par leur composition. Voici un nouvel exemple de ces cristallisations curieuses.

Si l'on place, suivant les indications de M. Becquerel, une lame de zinc enveloppée d'une hélice en fil de laiton au milieu d'une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque, il se forme au bout de quelques semaines des cristaux microscopiques qui augmentent lentement avec le temps. J'ai examiné un échantillon de ces cristaux qu'on a laissé grossir pendant plus de trois ans (cristaux donnés et préparés par M. de Saint-Cricq). Ce sont des prismes parfaitement limpides; quelques-uns ont jusqu'à 2 millimètres de largeur sur 3 ou 4 de longueur.

$$\text{Leur analyse a donné } \left\{ \begin{array}{l} 17,7 \text{ eau} \\ 82,3 \text{ oxyde de zinc} \\ \hline 100,0 \end{array} \right.$$

Cette composition correspond à l'hydrate d'oxyde de zinc ZnO, HO . Ils ne perdent leur eau qu'à une température assez élevée et sont peu attaquables par les acides sulfurique et chlorhydrique. Leur forme cristalline est un prisme droit à base rhombe (4^e système) avec des troncatures sur les arêtes parallèlement aux diagonales de la base et un pointement formé par les faces de l'octaèdre correspondant, à base rectangulaire.

Les angles dièdres formés par les faces opposées du pointement ont pour mesure $119^{\circ}, 50'$ et $92^{\circ}, 38'$.

L'angle obtus du prisme primitif, calculé à l'aide de ces deux angles et vérifié par l'expérience = $117^{\circ}, 30'$.

Ce cristal est fort intéressant au point de vue chimique et au point de vue minéralogique. C'est une chose remarquable qu'on puisse obtenir un protoxyde hydraté, base aussi puissante, dans un état si agrégé; aussi est-il probable que ce minéral et d'autres analogues existent dans la nature et qu'on les a confondus avec quelques hydrocarbonates auxquels ils sont certainement associés.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Extrait d'une communication faite par M. L. GRANDEAU
M. BUNSEN, sur la préparation du rubidium

La matière première qui a servi à ces recherches a été des résidus de lépidolithe de la fabrique de lithine du Dr Siry. On a utilisé, pour séparer le carbonate de césium du sel rubidique, la grande différence de solubilité que présente le tartrate neutre de césium (déliquescent) et le bitartrate de rubidium (très-peu soluble).

La réduction du carbonate de rubidium par le charbon s'effectue plus difficilement que celle du carbonate de soude et plus facilement que celle du carbonate de potasse.

Le mélange traité par la chaux dans un fourneau à potassium donne le suivant :

Bitartrate de rubidium	80,35
Tartrate neutre de césium	8,46
Suie d'essence de pétrole	1,99
	100,00

Le métal a été recueilli dans un récipient contenant de l'huile de naphte. 75 grammes de bitartrate ont donné 5 grammes de métal.

Ce métal fond à 38°,5; sa densité est égale à 1,516.

Le sodium fond à 95°,6, le potassium à 62°,5, et le lithium à 110°, d'après les nouvelles déterminations faites au laboratoire de Heidelberg.

Le rubidium brûle sur l'eau en tournoyant comme le potassium.

Le rubidium présente par ses autres propriétés les plus grandes analogies avec le potassium.

La réduction du césium n'a pu être tentée faute de matière première, M. Bunsen n'ayant retiré que quelques grammes de sels de ce métal de 15,000 litres d'eau de la Murquelle, à Baden.

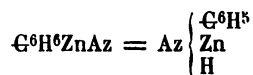
Sur les combinaisons ammoniacales et sur la formation de la
fuchsite, par M. Hugo SCHIFF (de Borne).

Dans les combinaisons des acides hydratés avec l'ammoniaque, les chimistes admettent un radical composé, l'ammonium, radical qu'on n'a pas encore obtenu à l'état libre. De même dans les combinaisons des dérivés métalliques des acides avec l'ammoniaque, nous avons le droit d'admettre des métallamines, composés dont quelques-uns ont pu être obtenus à l'état d'hydrate. Si au lieu de l'ammoniaque nous prenons la méthylamine, la phénylamine, etc., nous pouvons produire

des amines contenant à la fois des radicaux simples inorganiques et des radicaux composés organiques. C'est par cette méthode que j'ai obtenu des sels d'éthylcupramine (*Comptes rendus*, t. LIII. Sept. 1861) et que j'ai récemment réussi à préparer une nouvelle série de composés phéniques, les phénylmétallamines ou métallaniles.

L'aniline se combine directement avec les sels de plusieurs métaux et donne naissance à des combinaisons métallaniliques qui pour la plupart cristallisent très-facilement. Ces combinaisons offrent d'autant plus d'intérêt que dans la fabrication du rouge d'aniline ce sont toujours des métallaniles qui se produisent et qui, décomposés ensuite à une température plus élevée, font naître les substances qui forment aujourd'hui un objet important de la chimie industrielle.

Avec les sels de zinc l'aniline forme les sels de *zincanile*



Le *chlorhydrate* $\text{C}^6\text{H}^7\text{ZnAzCl}$ cristallise en prismes rhomboïdaux obliques exempts d'eau. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool, peu à froid, mais abondamment à une température élevée. Ce n'est que par une ébullition prolongée des solutions que le sel se décompose en aniline qui se volatilise avec les vapeurs d'eau et en chlorure de zinc qui reste en dissolution; il se combine avec le bichlorure de platine en formant des cristaux grenus. La préparation de l'hydrate de zincanile ne m'a réussi ni par l'oxyde d'argent, ni par l'oxyde de plomb. Les alcalis caustiques et leurs carbonates décomposent le sel en précipitant de l'hydrate de zinc.

Le *bromhydrate* $\text{C}^6\text{H}^7\text{ZnAzBr}$ et l'*iodhydrate* $\text{C}^6\text{H}^7\text{ZnAzI}$ ressemblent au chlorure par toutes leurs propriétés.

Le *sulfate* $\text{S-O}^4(\text{C}^6\text{H}^7\text{ZnAz})^2$ est plus soluble que les sels précédents et peut servir avec avantage pour préparer les autres sels par double décomposition. On ajoute de l'aniline à une solution de sulfate de zinc étendue d'eau, de manière que la majeure partie reste en dissolution; ensuite on ajoute une solution assez concentrée de chlorure, bromure ou iodure de potassium, et l'on voit aussitôt se séparer des cristaux incolores. Le sulfate cristallise de la solution chaude en petites lames qui sont décomposées peu à peu par l'eau bouillante.

Les sels de *cadmanile* $\text{C}^6\text{H}^6\text{CdAz} = \text{Az} \begin{cases} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{Cd} \\ \text{H} \end{cases}$ s'obtiennent de la même manière que les sels de zincanile. Ils présentent tout à fait les

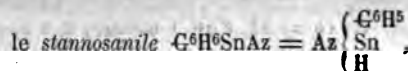
mêmes propriétés physiques et chimiques que les sels de la base précédente.

Les sels de zincanile et ceux de cadmianile ne sont pas décomposés à froid par les acides étendus, et même au point d'ébullition la décomposition ne marche que très-lentement.

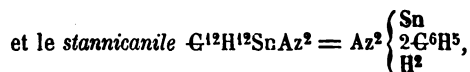
Le cupranile $C^6H^5CuAz = Az \begin{Bmatrix} C^6H^5 \\ Cu \\ H \end{Bmatrix}$ forme des combinaisons

solubles dans l'eau froide et qui sont facilement décomposées par l'eau tiède. Aussi n'ai-je pas réussi à obtenir les sels de cupranile en cristaux nets; ils forment toujours des poudres ou des flocons cristallins de couleur verte. Le sulfate peut être desséché sans décomposition, mais le chlorure et l'azotate s'altèrent déjà dans l'eau froide; ils noircissent, et l'azotate surtout se transforme en une masse visqueuse. Cette masse ne contient pas de matière colorante rouge; mais si l'on chauffe l'azotate de cupranile sec on obtient une masse qui cède à l'alcool une matière colorante magnifique. Dans le procédé de M. Graham à Salford, c'est seulement l'azotate de cupranile qui se transforme en matière colorante; car si l'on chauffe l'azotate en ajoutant encore de l'aniline, cette dernière est à peine attaquée.

L'étain fournit deux composés aniliques :



base monoatomique (Sn = 58) correspondant aux composés stanneux,



base diatomique correspondant aux composés stanniques.

Le chlorhydrate de stannosanile $C^6H^5SnAzCl$ s'obtient directement. Lorsqu'on mélange équivalents égaux des constituants, on constate bientôt un léger dégagement de chaleur, et au bout de quelques heures on obtient une masse cristalline un peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, mais qui est décomposée par ces liquides à chaud. A l'état sec, la combinaison est inaltérable à l'air et peut même être fondue sans se décomposer; il n'y a pas la moindre coloration et la masse fondue, en se solidifiant, fournit de petites aiguilles disposées sous forme de gerbes. Si l'on chauffe plus fort il y a coloration, et alors l'alcool extrait un peu de chlorhydrate de rosaniline; mais la quantité en est si minime que sa formation peut bien

être attribuée à une faible quantité de bichlorure d'étain formé par la décomposition du protochlorure.

Le *chlorhydrate de stannicanile* $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{SnAz}^2\text{Cl}^2$ a été obtenu par l'union de 2 équivalents d'aniline avec 1 équivalent de bichlorure d'étain. Un fort dégagement de chaleur se manifeste, et il faut se servir d'un mélange réfrigérant si l'on ne veut pas être exposé à des explosions. Lorsqu'on a évité un trop fort dégagement de chaleur, la masse cristalline est parfaitement blanche. Cette préparation est difficile et délicate; je puis heureusement en indiquer une autre. Cette nouvelle méthode est basée sur l'observation remarquable et tout à fait inattendue que j'ai faite, savoir : que les perchlorures métalliques, substances pouvant donner lieu à des réactions si énergiques, se dissolvent dans la benzine sans qu'il y ait altération ou substitution chlorée, ou même la moindre coloration, si la benzine est à peu près pure.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'aniline à une solution de bichlorure d'étain dans la benzine, on voit aussitôt se déposer une poudre blanche et cristalline, et cette poudre n'est autre chose que le chlorhydrate de stannicanile qui est insoluble dans la benzine. Les solutions des perchlorures dans la benzine pourront peut-être trouver une application dans l'industrie. L'eau décompose le chlorhydrate de stannicanile en précipitant de l'hydrate stannique. Je n'ai pu trouver qu'un seul dissolvant de ce composé, c'est l'aniline; la solution abandonne par l'évaporation des aiguilles fines, inaltérables à l'air.

De très-petites quantités de ce corps peuvent être fondues sans décomposition; le composé jaunit un peu; mais si l'on opère sur des quantités plus grandes, il s'accomplit une transformation qui a acquis une grande importance par la production de la fuchsine. Il résulte de mes recherches que dans la fabrication de cette matière colorante par la réaction du bichlorure d'étain sur l'aniline, la formation du chlorhydrate de stannicanile précède toujours celle de la fuchsine. J'ai soumis à une étude particulière la transformation de ce chlorhydrate, et en opérant sur le sel sec j'ai trouvé que le bichlorure est réduit en protochlorure, qu'une certaine quantité d'aniline est mise en liberté sans éprouver d'altération, et qu'en outre il se forme toujours une quantité considérable d'un sublimé blanc. En traitant ce dernier par l'alcool absolu, la majeure partie est dissoute et l'on obtient une petite quantité d'un résidu blanc et cristallin. La solution alcoolique abandonne par l'évaporation lente du chlorhydrate d'aniline, tandis que le résidu n'est autre que du sel ammoniac.

D'après ces résultats je crois que la formation de la fuchsine, due

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQ

à la décomposition du chlorhydrate de stannicanile, peut s'exp
par les formules suivantes :

10 équival. de chlorhydrate de stannicanile = $C^{120}H^{140}Az^{20}Cl$
fournissent :

3 équiv. de monochlorhydr. de rosaniline	=	$C^{60}H^{60}Az^9Cl^3$
6 équiv. de chlorhydrate d'aniline	=	$C^{36}H^{48}Az^6Cl^6$
4 équiv. d'aniline libre	=	$C^{24}H^{24}Az^4$
1 équiv. de chlorhydrate d'ammoniaque	=	H^4Az
10 équiv. de chlorure stanneux	=	

$C^{120}H^{140}$ 205

Toutefois, je suis porté à croire que ce n'est là qu'une expre
idéale de la transformation, e dans la fabrication en grand.
réactions secondaires font na e d'autres combinaisons
recherches démontrent que ons qu'on a données
pour la réaction en question, en tout cas erronées, parce
ne rendent pas compte de la f tion des matières accessoires
champ, qui a le mérite d'avo ordé le premier cette question
cate, croit qu'un équivalent e ue un rôle important, tandis
plusieurs autres chimistes hés à admettre qu'il en soit ainsi.
à moi, il me semble que dan dustrie il est presque imposs
préserver le bichlorure d'étain d'une absorption d'eau, mais je n
bue à cette eau aucun rôle dans la réaction ; je crois seulement qu'elle
est propre à nous expliquer ce fait que la fuchsine contient presque
toujours des quantités plus ou moins grandes d'oxyde stannique. Quel-
ques chimistes sont portés à croire que l'oxygène de l'atmosphère
exerce une certaine influence sur la formation du rouge d'aniline.
Sans doute, une grande partie de l'oxyde stannique qu'on a trouvé
est due à l'oxygène atmosphérique, mais seulement par suite d'une
réaction secondaire. Le protochlorure d'étain au contact de l'air à
180°, se transforme en protoxyde et en bichlorure ; mais à cette tem-
pérature, le protoxyde est aussitôt transformé en peroxyde.

Le chlorhydrate de stannicanile étant exempt d'eau et n'en absor-
bant point, m'a permis d'instituer une expérience concluante sur ces
questions. J'ai réussi à obtenir la fuchsine en chauffant le chlorhydrate
dans un courant d'acide carbonique, soigneusement privé d'oxygène et
d'humidité ; cette expérience démontre que l'eau ne joue pas de rôle
dans la production de la matière colorante et que la présence de
l'oxygène n'est pas nécessaire. L'oxygène favorise-t-il la formation de
la matière colorante ? j'avoue que je n'en sais rien.

Dans un prochain mémoire, je communiquerai mes observations

sur les mercuraniles et les métallaniles contenant des métaux triatomiques, tels que l'arsenic, l'antimoine, etc.; en même temps, je décrirai une série de sels doubles obtenus par la réaction des acides sur plusieurs métallaniles.

Sur la synthèse de l'acide leucique, par M. E. FRANKLAND.

Lorsqu'on ajoute à de l'éther oxalique un peu plus de son poids de zinc-éthyle, la température du mélange s'élève lentement, et bientôt des quantités considérables de gaz commencent à se dégager. Les gaz consistent en volumes égaux de C^2H^4 et C^2H^6 (1) et sont le produit d'une décomposition secondaire, qu'on peut éviter presque entièrement en plongeant le vase dans l'eau froide. Le dégagement de gaz ayant cessé, l'application d'une douce chaleur complète la réaction. Le mélange demeure fluide, mais prend une légère teinte jaune paille et une consistance oléagineuse. Lorsqu'on le chauffe à 125° dans une cornue, aucun produit ne passe à la distillation. Refroidi et additionné graduellement d'un volume d'eau égal au sien, ce liquide dégage des torrents d'hydruure d'éthyle. Par la distillation au bain-marie, il s'en sépare de l'alcool faible tenant en dissolution un liquide oléagineux. Une plus grande quantité de ce liquide peut être obtenue en ajoutant de l'eau au résidu, et continuant la distillation au bain de sable. Le corps oléagineux a été séparé de l'alcool par une addition d'eau, et a été ajouté au produit résultant de la distillation du résidu. Il a été desséché sur du chlorure de calcium et rectifié. Une grande quantité a passé entre 174° et 176° et a été recueillie à part. De nombreuses analyses de ce produit ont démontré que sa composition est exprimée par la formule $C^8H^{16}O^3$.

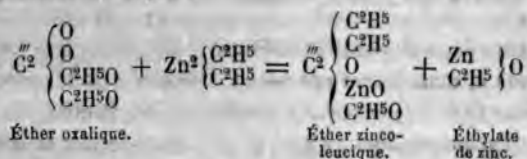
Ce liquide constitue l'éther éthylique d'un acide possédant la même composition que l'acide leucique obtenu d'abord par M. Strecker, en faisant réagir l'acide azoteux sur la leucine. La formule de cet éther est :



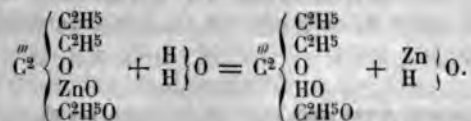
L'éther leucique ne dérive pas directement de l'action du zinc-éthyle sur l'éther oxalique, mais il résulte de l'action de l'eau sur le produit

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

de cette réaction. Il n'est point douteux que le corps d'abord formé ne soit de l'éther zinco-leucique, c'est-à-dire l'éther d'un acide leucique dans lequel 4 équivalent d'hydrogène serait remplacé par un équivalent de zinc. Je n'ai pas encore réussi à isoler ce corps; mais en admettant sa production, j'exprimerai de la manière suivante l'action du zinc-éthyle sur l'éther oxalique :



Au contact de l'eau, l'éther zincoleucique se décompose avec formation d'éther leucique et d'hydrate de zinc



L'éther leucique est un liquide incolore, transparent, possédant une odeur étherée particulière, pénétrante, et une saveur âcre. Il est insoluble dans l'eau mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 0,9613 à 18°, 7. Il bout à 175° et distille sans altération. Une détermination de sa densité de vapeur a donné le nombre 5,244. La formule précédente, qui correspond à 2 vol. de vapeur ($\text{H}^2\text{O} = 2 \text{ vol.}$), exige le nombre 5,528.

Lorsqu'on traite l'éther leucique par une solution d'hydrate de baryte, il se dissout graduellement, même à froid. Lorsqu'on le chauffe avec une solution d'hydrate de baryte, il se dissout, et en distillant la liqueur au bain-marie, on en dégage un liquide possédant les propriétés de l'alcool; en séparant l'excès de baryte par l'acide carbonique, filtrant et évaporant la solution, on obtient un sel de baryte cristallisable. Séché à 100°, ce sel donne à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule du leucate de baryte



On produit, par une réaction analogue, du leucate de potasse, en traitant l'éther leucique par une solution aqueuse de potasse. Le sel

de potasse se sépare sous la forme d'un savon visqueux qui vient sur-nager sur la solution alcaline; tous les sels de l'acide leucique paraissent être solubles dans l'eau. On obtient une dissolution d'acide leucique en ajoutant de l'acide sulfurique étendu à une solution de leucate de baryte. Cet acide rougit énergiquement le tournesol et est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. On peut le faire bouillir dans l'eau sans décomposition; des traces d'acide seulement passent avec l'eau.

L'acide ainsi produit paraît être identique avec celui que l'on obtient avec la leucine, mais il sera nécessaire d'établir cette identité par une comparaison plus rigoureuse. La production de l'acide leucique, en partant de l'acide oxalique, jette un certain jour sur la constitution moléculaire de cette classe d'acides organiques dont l'acide lactique est le type. Mais je m'abstiendrai d'exprimer mon opinion sur ce point, qui a déjà donné lieu à tant d'hypothèses, jusqu'au moment où j'aurai complété l'étude de cette réaction en l'étendant à d'autres corps homologues.

Sur quelques dérivés nouveaux du toluène, par M. A. NAQUET.

Parmi les produits de substitution que l'on obtient en faisant agir le chlore sur le toluène, deux ont été bien étudiés : ce sont le toluène monochloré, décrit il y a déjà longtemps par M. H. Sainte-Claire Deville et dont M. Cannizzaro a étudié les principales réactions, et le toluène bichloré dont M. Beilstein a fait une excellente monographie. Je me suis proposé d'obtenir le troisième terme de cette série, le toluène trichloré.

Ce produit ne pouvant être distillé sous la pression ordinaire de l'atmosphère sans se décomposer, j'ai dû opérer mes distillations fractionnées dans le vide; de là de grandes difficultés. Néanmoins, après un nombre considérable de distillations, j'ai obtenu une faible quantité d'un corps dont l'analyse a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},361 de substance ont donné 0^{gr},092 d'eau et 0^{gr},56125 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},2115 — — — 0^{gr},47445 de chlorure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

		C ⁷ H ⁵ Cl ³
C	42,39	42,96
H	2,89	2,56
Cl	53,93	54,47

et conduisent à la formule C⁷H⁵Cl³ qui est celle du toluène trichloré.

Le toluène trichloré est un liquide limpide, doué d'une odeur pi-

quante et aromatique; il irrite fortement la peau, bout vers 240° sous la pression ordinaire de l'atmosphère, en se décomposant partiellement. Dans le vide, sous une pression de 0^m,010, il distille entre 135° et 143°; son poids spécifique a été trouvé égal à 1,440 à 0°.

Un mélange d'une solution alcoolique de potasse et de toluène trichloré ayant été enfermé dans des tubes de verre scellés à la lampe, on a chauffé ces tubes pendant quelques heures à la température de 100°; après quoi ils ont été ouverts. On a distillé leur contenu au bain-marie afin de les débarrasser d'alcool et l'on a repris par l'eau. Il s'est séparé une petite couche huileuse provenant des impuretés dont le toluène trichloré était souillé. On a séparé avec soin la portion aqueuse du liquide, et on l'a neutralisée par l'acide chlorhydrique; il s'est produit un précipité blanc soluble dans l'éther.

Ce précipité, après avoir été séparé de sa solution étherée par évaporation, présentait des propriétés acides; il se dissolvait dans l'eau bouillante et cristallisait de nouveau par le refroidissement de la liqueur. Son sel de chaux cristallisait en aiguilles groupées en petites houppes. Ces aiguilles paraissaient identiques à celles du benzoate de chaux et s'éloignaient au contraire beaucoup de la forme cristalline du salyle de chaux de MM. Kolbe et Lautemann, comme M. Lautemann lui-même a bien voulu s'en assurer.

Cet acide ayant été dissous dans l'alcool, la solution a été soumise à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec. En précipitant ensuite par l'eau on a pu séparer un liquide qui a passé à la distillation entre 210° et 212°. Son analyse a fourni les résultats suivants :

I. 0^{gr},2545 de substance ont donné 0^{gr},1545 d'eau et 0^{gr},668 d'acide carbonique.

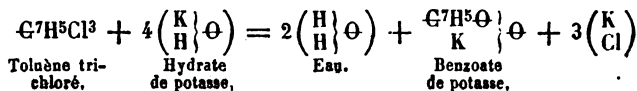
II. 0^{gr},235 — — 0^{gr},1505 — 0^{gr},6145 —

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	Benzoate d'éthyle.
C	71,58	71,74	72,00
H	6,74	7,11	6,66

Ils conduisent à la formule $\frac{C^7H^5O}{C^2H^5}\Theta$ du benzoate d'éthyle.

La transformation du toluène trichloré en benzoate de potasse peut être exprimée par l'équation suivante :



Cette réaction est analogue à celle par laquelle le chloroforme se convertit en chlorure de potassium et formiate de potasse; elle rend probable l'identité du toluène trichloré avec un composé de même formule que MM. Schischkoff et Rosing ont obtenu en faisant agir à 200° le perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoïle.

Action de la potasse alcoolique sur le toluène bichloré. Ayant eu une certaine quantité de toluène bichloré comme résidu de la préparation du toluène trichloré, j'ai soumis ce corps à l'action d'une solution alcoolique de potasse à la température de 150° dans des tubes scellés à la lampe.

Après avoir ouvert les tubes, j'ai distillé au bain-marie le liquide qu'ils contenaient afin de chasser l'alcool, puis j'ai versé de l'eau sur le résidu; il s'est séparé une couche huileuse qui est venue nager à la surface et que j'ai recueillie.

Comme par la distillation fractionnée on ne peut jamais priver entièrement le toluène bichloré de toluène monochloré, ce liquide, sous l'influence de la solution alcoolique de potasse, a donné une petite quantité de l'éther éthyl-benzéthylique de M. Cannizzaro; il a donc été nécessaire de soumettre la couche huileuse à une distillation fractionnée pour obtenir un produit pur.

La portion de liquide passant entre 215° et 225° a été analysée et a donné les résultats suivants :

0^{gr},249 de substance ont donné 0^{gr},14025 d'eau et 0^{gr},5730 d'acide carbonique.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent C — 62,76; H — 6,25. La formule C⁹H¹¹ClO exigerait C — 63,34; H — 6,04.

Les nombres obtenus n'étant point encore assez rapprochés des nombres théoriques, j'ai fractionné de nouveau le liquide en recueillant ce qui a passé entre 218° et 222°. L'analyse de ce produit a fourni les résultats suivants :

0^{gr},3515 de substance ont donné 0,192 d'eau et 0,805 d'acide carbonique.

Ce qui, traduit en centièmes, donne C — 62,53; H — 6,06.

Ces nombres étant plus éloignés encore que les précédents de ceux qu'exige la théorie, du moins en ce qui concerne le carbone, j'ai dû soumettre le liquide à un troisième fractionnement. Après quelques distillations, presque tout a passé entre 215° et 220°.

L'analyse de ce liquide a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},4535 de substance ont donné 0,2395 d'eau et 1,054 d'acide carbonique.

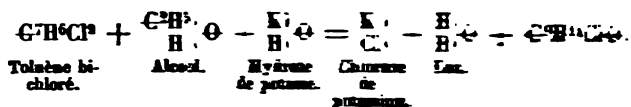
II. 0^{gr},3205 — — 0^{gr},2771 de chlorure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

		$C^{27}H^{14}ClO$
C	63,36	63,34
H	5,86	6,04
Cl	29,77	26,62

Ce qui conduit à la formule $C^{27}H^{14}ClO$.

La réaction qui donne naissance à ce corps peut être exprimée par l'équation suivante :



Ce composé est limpide; son odeur est aromatique. Il bout sans se décomposer entre 215° et 220° avec un point d'ébull. vers 218°; sa densité à 14° a été trouvée égale à 1,124. D'après sa formule, il paraît analogue à la chloroéthylène de l'aldéhyde ordinaire que MM. Wurtz et Frapoli ont obtenue en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde et d'alcool absolu. Je ne me prononcerais toutefois sur ce point qu'après avoir étudié à fond les propriétés du chlorure dont il vient d'être question.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Preuve expérimentale en faveur de la dissociation du sel ammoniac en acide chlorhydrique et en ammoniac, au moment du passage à l'état de vapeur, par M. L. FÉLIX.

On sait que MM. Cannizzaro et H. Kopp ont expliqué la condensation anormale de la vapeur de certains corps tels que le phosphore, l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, le perchlorure de phosphore, etc.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XLVII, p. 176. (1862) et T. XLIX, Août 1862.

cide sulfurique monohydraté, etc., en supposant que dans leur vapeur les corps dont il s'agit se trouvent dans un état de dissociation, selon l'heureuse expression de M. H. Deville.

Si le sel ammoniac donne 8 volumes de vapeur (1), cela est dû, selon ces auteurs, à cette circonstance que la vapeur du sel ammoniac constitue un mélange de gaz chlorhydrique et de gaz ammoniac. M. Kekulé a exprimé la même pensée.

Mais jusqu'ici cette opinion ne reposait sur aucune preuve expérimentale directe. L'auteur a réussi à fournir cette preuve en ce qui concerne le sel ammoniac.

La méthode qu'il a employée n'est nouvelle que dans son application à cette recherche spéciale. M. Bunsen a fait voir que pour résoudre la question de savoir si un gaz donné est formé par une substance unique ou par un mélange, il n'existe que deux solutions expérimentales, savoir l'absorption et la diffusion. On comprend qu'il soit difficile d'employer la méthode de l'absorption dans le cas dont il s'agit, tandis que des expériences sur la diffusion pouvaient conduire au but.

En effet, si la vapeur de sel ammoniac est formée en réalité par un mélange d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique, il est clair que le gaz le moins dense, c'est-à-dire l'ammoniaque, doit pénétrer plus rapidement par diffusion dans une atmosphère d'hydrogène que le gaz chlorhydrique. Si donc une telle diffusion s'accomplit, l'atmosphère d'hydrogène devra contenir au bout d'un certain temps du gaz ammoniac libre, tandis que du gaz chlorhydrique libre apparaîtra dans l'atmosphère du sel ammoniac en vapeur.

L'expérience a parfaitement confirmé cette prévision théorique. Pour la réaliser on a employé la disposition suivante :

On a déposé quelques fragments de sel ammoniac sur un tampon d'amiante contenu dans un tube effilé à son extrémité. Ce tube était fixé dans l'intérieur d'un autre plus large. Chacun de ces tubes était traversé par un courant d'hydrogène, pendant qu'ils étaient portés l'un et l'autre, au moyen d'une corbeille garnie de charbons incandescents, à une température suffisante pour volatiliser le sel ammoniac.

La vapeur de sel ammoniac s'étant formée au-dessus du tampon d'amiante, du gaz ammoniac a pénétré à travers ce tampon en quantité assez notable pour bleuir un papier de tournesol disposé sur le passage de l'hydrogène qui balayait le tube intérieur. Au contraire, l'hydrogène qui traversait l'espace annulaire contenu entre

(1) $\text{H}^2\text{O}^2 = 4 \text{ vol.}$

les deux tubes, et dont l'atmosphère contenait un excès d'acide chlorhydrique, a rougi un papier de tournesol bleu disposé sur son passage. Il en résulte que la vapeur de sel ammoniac contenait de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque à l'état de liberté; car ces deux gaz ont passé en proportions inégales à travers le tampon d'amiant.

Dans la construction de cet appareil, on a évité à dessein l'emploi de métaux tels que le mercure, le platine, pour échapper à l'objection qu'on pourrait tirer de l'intervention de forces décomposantes ou catalytiques.

De quelques propriétés nouvelles du soufre,
par M. DIETZENBACHER (1).

Une petite quantité d'iode, de brome ou de chlore modifie les propriétés du soufre. Il devient mou, malléable à la température ordinaire, et se transforme en partie ou complètement en soufre insoluble.

On obtient un soufre qui reste assez longtemps élastique en chauffant à 180° environ un mélange d'une partie d'iode et de 400 parties de soufre. Ce soufre est insoluble dans le sulfure de carbone.

L'iodure de potassium agit comme l'iode.

En chauffant du soufre avec 1/100 de brome à 200°, on obtient un produit qui n'est pas coloré en noir comme le précédent, mais qui présente la couleur de la cire jaune. Il est plus mou que le précédent; il renferme 75 à 80 % de soufre insoluble.

En faisant passer un courant de chlore sur du soufre porté à 240° environ, on obtient une sorte de soufre mou qui s'étire très-facilement. Récemment préparé, il cède au sulfure de carbone 10 % de matière soluble de plus que le précédent.

Faits pour servir à l'histoire des azotites, par M. J. LANG (2).

Le procédé qui en général réussit le mieux pour la préparation des azotites purs, est celui de M. Mitscherlich; il consiste, comme on sait, à décomposer l'azotite d'argent par les chlorures. Quelquefois M. Lang a trouvé préférable de précipiter l'azotite de baryte par les sulfates. Pour obtenir le sel de potasse, on peut aussi décomposer l'azotite double de plomb et de potasse par le carbonate de potasse.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 39. Janvier 1863.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXVI, p. 295. 1862. N° 13. — *Bidrag till Kaennedom om Salpetersyrlighetens foereningar, etc. Kongl. Vetensk. Akad. Handlingar*. 1860, t. III, n° 11.

La plupart des azotites étant très-solubles et l'azotite d'argent l'étant au contraire fort peu, la double décomposition se fait très-bien quand on mélange les deux sels en poudre avec la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre l'azotite formé. On évite ainsi de trop longues évaporations, pendant lesquelles l'action décomposante de l'air s'exercerait sur l'azotite. L'évaporation se fait dans le vide et la dessiccation des cristaux dans un courant d'hydrogène, d'abord à la température ordinaire et ensuite à 100°.

L'*azotite de potasse* ($\text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$) est incolore et forme des prismes microscopiques ayant une faible réaction alcaline. Il est déliquescent et insoluble dans l'alcool à froid. Avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il se transforme, sans dégagement de gaz, en sulfate de potasse et éther azoteux. En solution, il s'oxyde lentement à l'air.

L'*azotite de soude* (NaO, AzO^3) cristallise plus facilement que le précédent en prismes mal définis. Il ne s'altère pas à l'air; il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool à froid.

L'*azotite de lithine* ($\text{LiO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$) forme une masse cristalline déliquescente très-soluble dans l'alcool.

L'*azotite de baryte* ($\text{BaO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$) peut être préparé par la calcination lente de l'azotate. La quantité obtenue est toujours faible, la décomposition de l'azotate ayant lieu à une température peu supérieure à celle où l'azotite lui-même se décompose. Il cristallise en prismes hexagonaux, réguliers, groupés concentriquement, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau avec une légère réaction alcaline, solubles dans 64 parties d'alcool froid à 94° cent., et très-solubles dans l'alcool à chaud. La solution ne s'oxyde pas à l'air.

L'*azotite de strontiane* est plus difficile à obtenir par la calcination de l'azotate. Il se présente en masses cristallines déliquescentes peu solubles dans l'alcool et renfermant StO, AzO^3 .

L'*azotite de chaux* ($\text{CaO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$) est déliquescent et peu soluble dans l'alcool.

L'*azotite de magnésie* ($\text{MgO}, \text{AzO}^3 + 3\text{HO}$) se présente comme une masse foliée déliquescente, dégageant du bioxyde d'azote vers 100° et se décomposant par l'ébullition de sa solution aqueuse.

L'*azotite de zinc* est aussi fort insoluble; il ressemble au sel de magnésie et paraît avoir une composition semblable.

L'*azotite manganoux* n'existe qu'en dissolution. Celui de *protoxyde de cobalt* se dépose par l'évaporation en cristaux rouge-brun. Il se dissout dans l'eau et donne par la potasse un précipité brun; il renferme donc du sesquioxyde de cobalt.

Le sel de protoxyde de nickel peut être obtenu en cristallisant jaune rougeâtre, anhydres et inaltérables à l'air, par l'évaporation à la température ordinaire. Il se dissout dans l'eau en la colorant en vert et s'est pas précipité de sa solution par l'alcool.

Les protoxydes de fer et d'étain n'ont pas donné d'azotites.

L'azotite de cuivre ne peut pas être obtenu à l'état solide.

L'azotite de cadmium renferme $\text{CdO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$ et forme une masse indistinctement cristalline et déliquescente.

L'azotite de plomb est jaune, soluble dans l'eau, inaltérable à l'air; il contient aussi un équivalent d'eau de cristallisation.

L'azotite mercurique n'a pas paru exister.

En décomposant le bichlorure de mercure par l'azotite d'argent, on obtint par évaporation un sel dont la composition est exprimée par la formule $3\text{HgO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$.

L'azotite d'argent possède toutes les propriétés indiquées par MM. Winkler et Fischer. Il se décompose légèrement à 100° lorsqu'il est en solution aqueuse. Il est peu soluble dans l'eau froide.

En mélangeant de l'azotite de potasse avec les azotites ou les azotates des divers métaux, on a obtenu les sels doubles suivants :

L'azotite barytopotassique ($\text{BaO}, \text{AzO}^3 + \text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$) cristallise en fines aiguilles rayonnées, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. La chaux, la strontiane et la magnésie fournissent des sels doubles analogues.

L'azotite zincopotassique ($\text{ZnO}, \text{AzO}^3 + \text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$) forme des prismes courts, jaunes, déliquescents, facilement décomposables. Celui de nickel et de potasse ($2[\text{KO}, \text{AzO}^3] + \text{NiO}, \text{AzO}^3$) se présente en octaèdres bruns solubles dans l'eau et la colorant en vert, insolubles dans l'alcool. Celui de nickel et de baryte ($2[\text{BaO}, \text{AzO}^3] + \text{NiO}, \text{AzO}^3$) forme une poudre rouge ressemblant à l'oxalate de cobalt. Sa solution est verte.

On obtient un sel triple de potasse, de baryte et de nickel en mélangeant de l'acétate de nickel avec le sel double barytopotassique. Il se présente en tables microscopiques d'un brun-jaune, peu soluble dans l'eau froide, contient $\text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{BaO}, \text{AzO}^3 + \text{NiO}, \text{AzO}^3$.

Il existe deux azotites cadmiopotassiques qui cristallisent successivement, le premier ($\text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{CdO}, \text{AzO}^3$) en prismes quadrangulaires obliques jaunes; le second ($2[\text{KO}, \text{AzO}^3] + \text{CdO}, \text{AzO}^3$), en tables trisolubles présentant une réaction alcaline.

Le sel plombopotassique se dépose en prismes rhomboïdaux d'un brun-jaune ($\text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{PbO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$). Lorsqu'on mélange de l'azotate de

plomb avec un grand excès d'azotite de potasse, on obtient des prismes longs et minces, moins solubles que le sel précédent et paraissant être une combinaison d'azotate de plomb et de potasse avec l'azotite de plomb et de potasse.

L'*azotite mercuriopotassique* ($\text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{HgO}, \text{AzO}^3$) forme de beaux prismes jaune-paille.

Enfin le *sel d'argent et de potasse*



ressemble au salpêtre; il est soluble dans une petite quantité d'eau; une plus grande quantité le décompose.

On n'a pas réussi à obtenir, avec la soude et l'ammoniaque, des sels doubles analogues à ceux qui viennent d'être décrits; cette difficulté tient à leur trop grande solubilité, qui empêche de les faire cristalliser.

Dosage de l'acide azoteux. L'auteur a essayé de se servir de l'urée pour le dosage de l'acide azoteux; il n'a pas réussi, et il conclut de ses expériences que la méthode de M. Millon pour le dosage de l'urée n'est pas exacte. La quantité d'acide carbonique obtenue est toujours moindre que celle correspondant à la proportion d'urée employée.

On ne peut pas non plus doser l'acide azoteux en l'oxydant par l'acide chromique, quoique cette oxydation se fasse aisément: l'oxyde de chrome réduit est trop difficile à séparer. La meilleure méthode paraît être celle de M. Péligot, qui consiste à employer le peroxyde de plomb. Elle présente cependant aussi quelques inconvénients: on n'est guidé par aucun signe pour reconnaître quand la réaction est terminée, à moins que l'azotite ne soit coloré; il est difficile aussi d'éviter entièrement la décomposition en bioxyde d'azote d'une très-petite partie de l'acide azoteux. Il est bon d'employer des solutions très-étendues et d'aciduler la liqueur par l'acide acétique.

Le permanganate de potasse, comme l'a déjà fait voir M. Péan de Saint-Gilles, ne donne pas de bons résultats.

L'auteur a encore essayé de doser l'acide azoteux en le chauffant dans une atmosphère d'hydrogène avec une solution de protochlorure de fer et avec de l'acide chlorhydrique fumant, et en dosant ensuite l'excès de protochlorure de fer par liqueur titrée. Il a obtenu de la sorte des résultats un peu trop forts (de $1\frac{1}{2}\%$ environ).

Si l'on suppose $\frac{d\theta}{dt} = 0$, on trouve que l'effet
d'uit par la chaleur spécifique du métal.

Ainsi la formation d'un film métallique est
comme pour le cuivre.

La chaleur spécifique du cuivre est de 0,09 cal/g°C
thallium à 100°C. On trouve que la formation d'un
pellicule jaunâtre ou de couleur grisâtre sur le cuivre
laitieuse. La réaction est la suivante : $2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$
de l'oxyde avec l'air.

Après le chauffage, le film métallique est
brillant.

Formation d'un film métallique sur le cuivre.

Ce métal se dissout dans l'acide sulfurique, et la
chaleur spécifique est de 0,09 cal/g°C. On trouve que
composés sont dissous dans l'acide sulfurique et
ducteur de la chaleur et de l'oxygène.

Voici les principaux composés de ce métal :
ni par les acides, ni par les oxydes, ni par les
rures suffisamment élevés à 100°C.

Avec l'acide sulfurique, le film métallique est

Avec l'oxyde de cuivre, le film métallique est
luble;

Avec le chlorure de cuivre, le film métallique est
luble.

Avec ce gaz dans une liqueur neutre ou avec le sulfhydrate d'ammoniaque, précipité noir de sulfure de thallium insoluble dans un excès de sulfhydrate.

Le thallium est précipité de ses solutions par le zinc. L'étain et le fer ne l'en séparent pas.

Ce métal s'unit à l'oxygène au moins en deux proportions; l'oxyde le plus important est le protoxyde.

Protoxyde. Il est soluble dans l'eau, alcalin, caustique; il absorbe l'acide carbonique de l'air pour former un carbonate soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. A l'état solide, il est jaune ou noir, suivant qu'il est hydraté ou non. Sa dissolution incolore, évaporée dans le vide, dépose de longs faisceaux d'aiguilles prismatiques jaunâtres qui noircissent au fur et à mesure de l'évaporation. Il fond au-dessus de 300° en un liquide brun volatil qui attaque le verre et la porcelaine en s'emparant d'une partie de la silice.

Alcool thallique [par analogie avec l'alcool potassique (1)]. En faisant chauffer de l'alcool absolu avec du protoxyde sec, on obtient une huile limpide, d'une saveur caustique, très-dense et très-réfringente. Sa densité est 3,5. Cette huile se décompose par l'eau en régénérant l'oxyde de thallium.

Peroxyde noir. Le métal brûlé dans l'oxygène en excès fournit un oxyde noir TlO^3 . Il est insoluble; il fond au rouge vif en dégageant de l'oxygène; avec les acides, il forme des sels peu stables que le contact de l'eau décompose partiellement. La chaleur les détruit.

Peroxyde brun. En versant un alcali dans une solution de sesquichlorure de thallium, on détermine la formation d'un oxyde brun qui se dépose et de protochlorure qui reste en dissolution. Cet oxyde contient un équivalent d'eau qu'une forte chaleur lui fait perdre sans altérer sa couleur. Il s'unit aux acides beaucoup plus facilement que l'oxyde noir.

Carbonate, TlO,CO^2 . Longues aiguilles d'un blanc jaunâtre.

100 grammes d'eau à 18° en dissolvent 58^r,23

100 grammes d'eau à 100°,8 en dissolvent 228^r,40.

Il fond en une masse grise dont la densité est 7,06.

Sulfate, TlO,SO^3 . Beaux prismes obliques à base rhombe qui décrépitent quand on les chauffe, puis fondent au rouge naissant. La masse

(1) Cette analogie présumée par l'auteur tendrait à faire supposer que l'alcool thallique renferme $\left. \begin{smallmatrix} C^4H^8 \\ Tl \end{smallmatrix} \right\} O^3$. La formation d'un tel composé, dans les circonstances indiquées par l'auteur, serait un fait des plus remarquables. A. W.

vitreuse obtenue est transparente; sa densité est 4,77. Sa solubilité est un peu moins grande que celle du carbonate.

Azotate, TlO_3AzO_5 . Faïces prismatiques blanches fondant en une masse vitreuse. Densité = 3,8.

100 grammes d'eau en dissolvent 37,75 à 38°

100 grammes d'eau en dissolvent 330° 34 à 40°.

Protoclaurure, TlCl . Composé blanc analogue au chlorure d'argent par la manière dont il se dépose, par sa flexibilité et sa transparence quand il a été fondu. Il est cependant un peu soluble dans l'eau, surtout à chaud, et il s'en dépose en cristaux. Fusion. Il a pour densité 7,02.

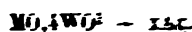
Sesquichlorure, TlCl_2 . Belles lames hexagonales jaunes, solubles avec décomposition dans l'eau à froid, légèrement dans la proportion de 1 à 5 % dans l'eau à 100°. Il fond au-dessus de 460° en un liquide très volatil qui se solidifie en une masse brune dont la densité est 3,80. Sa solution aqueuse précipite en blanc par les alcalis et par les carbonates alcalins. Ces chlorures absorbent encore 1 ou 1,5 équivalents de chlore pour former des perchlorures peu stables.

Recherches sur les tungstates, les métatungstates et les métatungstosates, par M. C. MARCHELLE.

L'auteur considère comme démontrée la distinction fondamentale établie antérieurement par M. Riche, puis par M. Scheibler, qui a vu que deux modifications distinctes de l'acide tungstique d'une même formule se trouvent les tungstates ordinaires précipitables par les alcalis et ceux formant les métatungstates non précipitables par les alcalis.

A l'époque où l'auteur entreprit ce travail il regrettait une telle incertitude sur la composition de la plupart des tungstates qu'il lui parut nécessaire de reprendre complètement cette étude. Or, par M. Scheibler a publié un mémoire important sur ce sujet dont les résultats sont confirmés par les recherches de M. Marchelle.

La constitution des métatungstates est très-simple; leur formule est



Les tungstates neutres sont représentés par la formule



mais on trouve de nombreux sels acides provenant des réactions

composition variés et compliqués. Comme ils renferment de $2\frac{1}{6}$ à $2\frac{1}{2}$ équivalents d'acide pour 1 de base, on doit les considérer comme des combinaisons de bi- et de tritungstates.

Parmi ces sels, on doit en distinguer une série remarquable par leur faible solubilité (pour les sels alcalins) et par leur plus grande stabilité. Leur composition est le seul point sur lequel M. Marignac ne s'accorde pas tout à fait avec M. Scheibler. Laurent avait conclu de ses analyses que le rapport de la base à l'acide est celui de 5 : 12; MM. Lotz et Scheibler admettent le rapport de 3 : 7. M. Marignac reprend la formule de Laurent, mais il pense qu'il faut considérer ces sels comme des sels doubles et les formuler ainsi :



L'auteur n'a pas mieux réussi que Berzelius à obtenir de véritables fluotungstates. Il a préparé, en traitant les tungstates par l'acide fluorhydrique, plusieurs sels nouveaux du même ordre que ceux que Berzelius considère comme des combinaisons de tungstates et de fluotungstates.

Les fluoborates ont quelque tendance à se combiner avec les borates, mais on n'y rencontre aucun exemple d'isomorphisme avec d'autres composés analogues.

L'étude des formes cristallines des fluoxytungstates a fourni un résultat très-intéressant.

Le fluoxytungstate de cuivre est absolument isomorphe avec le fluosilicate, le fluostannate et le fluotitanate de ce métal. En outre, le fluoxytungstate et le fluotitanate se combinent avec le fluorure ammonique et forment avec lui des composés isomorphes.

Cet isomorphisme paraît inexplicable avec les formules



mais remarquons que les relations d'isomorphisme ne se manifestent dans les formules que lorsque celles-ci représentent la constitution atomique des corps et non leur constitution en équivalents; par suite le fluor étant un élément dont l'équivalent (par rapport à l'oxygène) est biatomique, il faut le doubler. On voit alors que les formules deviennent



Sous cette forme l'isomorphisme ne paraît plus extraordinaire, et il autoriserait jusqu'à un certain point les deux conclusions suivantes :

1° Le fluor pourrait dans certains cas remplacer l'oxygène atome à

atome comme élément isomorphe, malgré la non-équivalence des atomes respectifs de ces deux corps;

2° Il paraît impossible de conserver l'hypothèse de Berzelius, qui fait des fluoxytungstates des combinaisons de tungstates et de fluorotungstates, parce que cette hypothèse ne permet pas d'expliquer l'isomorphisme de ces sels avec les fluorotungstates.

Les silicotungstates forment un genre nouveau; on les trouve habituellement dans les eaux-mères de la préparation des tungstates, et M. Marignac pense que les polytungstates de Laurent et le métatungstate neutre d'ammoniaque de M. Riche sont des silicotungstates. L'acide silicique y est engagé dans un état de combinaison tel qu'il est facile de méconnaître sa présence.

Ces sels s'obtiennent facilement en faisant bouillir la solution des tungstates acides avec de la silice gélatineuse.

L'auteur n'a examiné jusqu'ici que les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Ces sels sont très-solubles et cristallisables; leur solution n'est précipitée ni par les acides ni par l'hydrogène sulfuré. Ils sont très-stables; l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, l'évaporation à sec ne les décomposent pas, ils sont seulement amenés à l'état de silicotungstates acides. Ils deviennent en partie insolubles quand on les calcine, et ils se changent en tungstates et en silicates alcalins par la fusion avec les alcalis et les carbonates alcalins.

Ces sels paraissent renfermer 10 équivalents d'acide tungstique pour 1 équivalent d'acide silicique. Les sels neutres renferment 4 équivalents de base; mais il conviendrait peut-être de doubler ces nombres et les représenter par la formule



afin de pouvoir comprendre dans cette formule les sels acides et les sels doubles, qui paraissent nombreux.

Voici la liste des silicotungstates déjà analysés :

8AzH ⁴ O,	20WO ₃ , 2SiO ₂	+ 16Aq.	Prisme rhomboïdal droit.
7AzH ⁴ O, HO,	20WO ₃ , 2SiO ₂	+ 24Aq.	Amorphe mamelonné.
6AzH ⁴ O, 2HO,	20WO ₃ , 2SiO ₂	+ 18Aq.	Prisme rhomboïdal oblique.
3AzH ⁴ O, 5HO,	20WO ₃ , 2SiO ₂	+ 24Aq.	Amorphe mamelonné.
3KO, 5HO,	20WO ₃ , 2SiO ₂	+ 26Aq.	Prisme hexagonal régulier.
3NaO, 5HO,	20WO ₃ , 2SiO ₂	+ 17Aq.	Prisme oblique non symétrique.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur le spinelle de Migliandona dans la vallée de la Teco (Piémont),
par M. PISANI (1).

Ce minéral se présente sous la forme d'octaèdres émarginés dont les plus gros ont près de 3 centimètres de diamètre. Leurs angles sont émoussés; leur couleur est noire, leur poussière est vert grisâtre. Densité = 4,241. La cassure est conchoïdale; à l'intérieur les cristaux sont peu homogènes.

Les parties les plus pures forment enveloppe autour du noyau.

Elles contiennent :

		Oxygène.	Rapport.
Alumine	58,60	27,3	27,69
Peroxyde de fer	1,31	0,39	
Oxyde de zinc	22,80	4,5	
Protoxyde de fer	14,30	3,17	9,25
Magnésie	3,96	1,58	
Silice	0,60		
	101,57		

Ce minéral constitue donc une variété de spinelle zincifère analogue de la gahnite, etc.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur une méthode de dosage de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique, par M. Max PETTENKOFER (2).

L'auteur s'est proposé de trouver une méthode qui permit de doser rapidement l'acide carbonique en très-petite quantité, afin d'apprécier ainsi les altérations qui peuvent se produire, par exemple de quart d'heure en quart d'heure, dans l'air d'une chambre close sous l'influence de la respiration. Il s'est arrêté aux procédés volumétriques et a choisi comme liqueur alcaline propre à absorber l'acide carbonique, l'eau de chaux, et, comme liqueur acide, une solution d'acide oxalique d'une concentration telle que 1 centimètre cube suffise pour neutraliser

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 924. Décembre 1862.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 165. 1862. N° 3.

CHIMIE ANALYTIQUE.

exactement 1 milligramme de chaux. Cette solution se prépare pesant 2^{es},250 d'acide oxalique pur cristallisé et desséché au- de l'acide sulfurique; on les dissout dans 1 litre d'eau. 12 G. Il est bon de ne pas préparer d'avance une grande quantité de titrée acide; l'eau de chaux, par contre, peut être préparée à l'avance et conservée sans inconvénient; on détermine son titre au moment même de l'opération en opérant sur 30 centimètres cubes.

Pour faire cette détermination rapidement, il est bon de 30 centimètres cubes d'eau renferment en général au moins plus 39 milligrammes de chaux vive.

Le moment de la saturation complète de la chaux par l'acide oxalique est arrivé lorsqu'une goutte du mélange déposé sur du papier de curcuma ne laisse plus sur le papier une tache à bords bruns.

Pour doser l'acide carbonique on insuffle à l'aide d'un soufflet l'air pris dans l'endroit où se trouve le gaz. On mesure dans un flacon sec de 6 litres le volume d'air qui s'écoule ordinaire; il peut être diminué pour des gaz renfermant plus d'acide carbonique.

On introduit 45 centimètres cubes d'eau de chaux dans le flacon, on bouche et on note la température. On laisse l'absorption pendant 2 heures. On agite de temps à autre. On pèse 50 centimètres cubes de la liqueur et on la neutralise à l'aide de la solution d'acide oxalique. Le résultat se ramène par le calcul à 45 centimètres cubes, et, connaissant le titre de l'eau de chaux, il est facile de calculer la quantité d'acide carbonique contenue dans le volume d'air employé.

Dans la description, qu'il a publiée depuis, de son appareil pour l'étude de la respiration, M. Pettenkofer (1) annonce qu'il a remplacé l'eau de chaux par l'eau de baryte, qui a l'avantage de pouvoir être employée plus concentrée lorsque les quantités d'acide carbonique à absorber sont plus grandes.

L'eau de chaux présentait un autre inconvénient, c'est que le carbonate de chaux qui se forme reste pendant quelque temps à l'état amorphe, et se dissout légèrement dans l'eau en communiquant à cette dernière une légère réaction alcaline.

La baryte réagit aussi plus énergiquement que la chaux sur le papier de curcuma.

Il est essentiel que l'eau de baryte ne renferme pas trace d'alcalis; les moindres quantités de ces corps se transformant en carbonates en

(1) *Abhandlungen der Koeniglichen bayerischen Akademie der Wissenschaften*, II Cl., t. IX. Munich, 1861.

présence du carbonate de baryte, empêcheraient la neutralisation régulière de la liqueur. On reconnaît leur présence à ce que la réaction alcaline qui disparaît un moment par l'addition d'acide oxalique en quantité suffisante, reparait ensuite, et cela à plusieurs reprises. On peut éviter cet inconvénient en ajoutant à la liqueur une petite quantité de chlorure de barium, qui se transforme en présence de l'alcali en chlorure alcalin et en baryte caustique.

La liqueur acide employée avec l'eau de baryte est préparée avec 2^{gr},8636 d'acide oxalique cristallisé pour 1 litre d'eau.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un procédé simple pour la préparation du zinc-éthyle,
par MM. BEILSTEIN et RIETH (1).

Ce procédé consiste à décomposer l'iodure d'éthyle par un alliage de sodium et de zinc. Il est analogue à celui qui a servi à M. Löwig pour la préparation du zinc-éthyle. On opère ainsi qu'il suit :

On fait chauffer 4 parties de zinc dans un creuset de Hesse, jusqu'à ce que le métal commence à distiller vivement, puis on y projette peu à peu 1 partie de sodium. Après le refroidissement, on pulvérise l'alliage, qui se conserve pendant longtemps dans des vases bouchés.

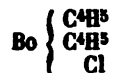
1 partie de cet alliage est introduite dans un ballon avec 1 1/2 partie d'iodure d'éthyle. Le ballon est mis en communication d'un côté avec un réfrigérant *ascendant*, de l'autre avec un appareil propre à dégager de l'acide carbonique. Quand le ballon est rempli de gaz carbonique sec, on bouche le tube qui amène ce gaz et on chauffe doucement au bain-marie. Au bout de quelques heures la réaction est ordinairement terminée, et il suffit alors de distiller le zinc-éthyle formé après avoir changé en sens inverse l'inclinaison du réfrigérant. On reçoit le zinc-éthyle dans un récipient rempli d'acide carbonique et on le rectifie au besoin. La quantité qu'on en obtient répond presque à la quantité théorique, bien qu'il se dégage des gaz pendant toute la durée de l'opération.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIII, p. 245. [Nouv. sér., T. XLVII.] Août 1862.

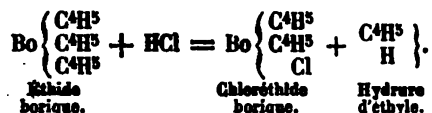
Sur une nouvelle série de composés organiques renfermant du bore,
par M. E. FRANKLAND (1).

Ce mémoire a pour objet l'étude complète du boréthyle (éthide borique), découvert et déjà décrit par MM. Frankland et Duppa (2), et la description du borméthyle.

Lorsqu'on chauffe l'éthide borique à 99° avec de l'acide chlorhydrique concentré sur du mercure, il se dégage de l'hydrure d'éthyle, et il se forme un composé chloré



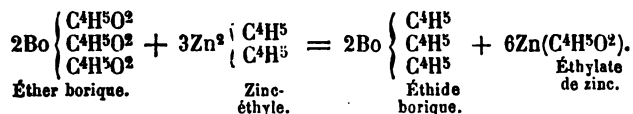
d'après l'équation



L'éthide borique absorbe le gaz ammoniac sec avec une extrême énergie. Il se forme un liquide oléagineux qu'on ne peut distiller que dans le vide et qui renferme



L'auteur a supposé que la formation de l'éthide borique par l'action du zinc-éthyle sur l'éther borique s'effectuait par l'échange de l'éthyle du zinc-éthyle contre le groupe $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^2$ de l'éther borique, d'après l'équation



On peut supposer aussi, et M. Kekulé a émis cette opinion, que l'éther borique est simplement réduit par le zinc-éthyle qui, en s'emparant de l'oxygène, se convertit en éthylate de zinc. S'il en était ainsi, il est clair qu'en faisant réagir sur l'éther borique le zinc-méthyle, on devrait obtenir du boréthyle (éthide borique) et du méthylate de zinc. Au contraire, en supposant qu'il y ait échange d'éléments entre ces composés, dans le sens de l'équation précédente, cette dernière réac-

(1) *Philosophical Transactions* 1862, p. 147. Mémoire lu à la Société royale le 22 mai 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LX, p. 374.

tion devrait donner naissance à du borméthyle (méthide borique). L'expérience a montré qu'il en est ainsi.

Borméthyle (méthide borique). Ce composé est gazeux, et pour l'obtenir à l'état de pureté, il faut le combiner d'abord avec de l'ammoniaque. On a opéré de la manière suivante :

Environ 60 grammes d'éther borique ont été mêlés dans un petit flacon avec un peu plus de leur volume d'une forte solution éthérée de zinc-méthyle, et le flacon a été placé pendant quelques heures dans un mélange réfrigérant. Au bout de quelques heures, la réaction étant terminée, le flacon a été mis en communication, à l'aide d'un tube recourbé, avec un second flacon vide et entouré d'un mélange réfrigérant, et enfin avec un troisième flacon renfermant environ 15 grammes d'une forte solution d'ammoniaque. L'air ayant été chassé de l'appareil par un courant d'azote, on a enlevé le premier flacon du mélange réfrigérant. Aussitôt un faible dégagement de gaz s'est manifesté et a été entretenu en plaçant le flacon dans de l'eau froide qu'on a chauffée graduellement. En passant dans le vase entouré d'un mélange réfrigérant, le gaz s'est dépouillé de vapeurs d'éther et de zinc-méthyle, et, pénétrant ensuite dans le troisième flacon, il a été absorbé par l'ammoniaque. Pour le mettre en liberté, il a suffi d'ajouter de l'acide sulfurique faible à la solution ammoniacale. Le gaz s'est dégagé et a été recueilli sur le mercure après avoir passé dans un tube de Liebig renfermant de l'acide sulfurique concentré.

Le méthide borique est un gaz incolore qui possède une odeur particulière, pénétrante, désagréable et provoquant le larmolement. Sa densité est de 1,93137. Il reste gazeux à -16° à la pression ordinaire; mais sous une pression de 3 atmosphères il se condense à 10° en un liquide incolore, transparent et très-mobile. Il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Au contact de l'air il s'enflamme spontanément, brûlant avec une flamme brillante, qui est excessivement fuligineuse si le volume de la flamme est considérable. Lorsqu'il se dégage dans l'air par un tube de $1/10^{\circ}$ de pouce de diamètre, la quantité de fumée produite est vraiment extraordinaire, et il suffit que, dans ces conditions, 2 à 3 pouces cubes de gaz se consomment dans l'air d'une chambre spacieuse pour que l'atmosphère se remplisse de flocons d'une matière carbonée. Ce curieux phénomène est probablement dû, en partie du moins, à la formation d'une couche superficielle d'acide borique qui enveloppe les particules de charbon et empêche leur combustion. Mêlé subitement à l'air atmosphérique ou à l'oxygène, le méthide borique fait explosion avec une grande violence.

Le méthide borique et l'éthide borique éprouvent deux sortes de combustions spontanées lorsqu'ils s'échappent dans l'air. Lorsqu'ils se dégagent très-lentement par un tube effilé, ils brûlent avec une flamme bleu pâle, invisible pendant le jour, et dont la température est tellement basse qu'on peut y plonger le doigt pendant quelque temps sans inconvénient. Dans ces circonstances une oxydation partielle s'accomplit, et les produits formés possèdent cette odeur particulière qui caractérise l'éthide borique et le méthide borique. Mais lorsque ces deux corps se dégagent rapidement dans l'air, la flamme bleu pâle et presque froide est remplacée par une flamme verte, brillante et chaude.

Le bioxyde d'azote et l'iode sont sans action sur le méthide borique. L'acide chromique est réduit. Lorsqu'on fait passer le méthide borique à travers l'eau dans une atmosphère de chlore, chaque bulle s'enflamme avec une sorte d'explosion, et il se sépare du charbon.

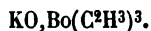
Lorsqu'on mêle volumes égaux de gaz ammoniac sec et de méthide borique, les deux gaz disparaissent et il se forme un composé blanc, volatil, cristallin. Le même corps se produit lorsqu'on fait passer du méthide borique dans une solution d'ammoniaque. Ce composé se forme $\text{AzH}_3 + \text{Bo}(\text{CH}_3)_3$. Il se dépose de sa solution étendue en magnifiques cristaux arborescents qui se volatilisent rapidement et sans résidu lorsqu'ils sont exposés à l'air. Ils possèdent une saveur caustique et amère et une odeur particulière. Le méthide ammonio-borique fond à 56° et bout à environ 110° . Chauffé dans un courant d'air ou mieux d'acide carbonique, il se sublime à une douce chaleur et se condense en magnifiques cristaux arborescents. La densité de vapeur a été trouvée égale à 1,25, nombre qui indique que le méthide ammonio-borique est formé par volumes égaux de méthide borique et d'ammoniaque sans condensation.

Ce mode de condensation répond à 5 volumes de vapeur (1), et l'on peut admettre que dans ce cas, comme dans le cas du sel ammoniac, du perchlorure de phosphore, etc., une dissociation a lieu au moment de la formation de la vapeur. Au contact du chlorure cuivreux, cette vapeur en absorbe la moitié, effet qui paraît être dû soit à une décomposition du composé ammoniacal par le chlorure, soit à l'absorption pure et simple de l'ammoniaque qui existe dans la vapeur dissociée. L'expérience ne permet pas, malheureusement, de décider avec certitude lequel de ces deux effets s'est produit, quoique les choses se passent de manière à faire croire que c'est plutôt le dernier.

Le méthide borique est absorbé avidement par l'ammoniaque. Enfin

(1) $\text{HO} = 2 \text{ vol.}$

ce corps se combine avec la potasse, la soude, la chaux, la baryte. La combinaison potassique, saturée de gaz méthide borique, se dessèche, dans le vide, en une masse gommeuse. On peut préparer ce corps en décomposant le méthide ammonio-borique par une solution alcoolique de potasse et évaporant dans le vide. Sa composition répond à la formule



Les combinaisons du méthide borique avec la soude, la baryte, la chaux se préparent en faisant absorber le gaz par les solutions caustiques dont il s'agit. Elles sont solubles dans l'eau et possèdent une réaction alcaline.

Sur une matière cristallisable analogue à la mannite extraite du fusain, par M. W. KUBEL (1).

M. Hartig, occupé de l'étude des liquides et de la composition de la couche de cambium de diverses essences d'arbres, a remis à M. Kubel un corps cristallisé qu'il a extrait du cambium des grosses branches du fusain (*Evonymus europæus*). Les branches ayant été dépouillées au printemps de leur écorce extérieure verte, on a enlevé, à l'aide d'une lame de couteau, la couche intérieure jusqu'au bois, et l'on a traité par l'alcool à 80° la masse détachée. Au bout d'une demi-heure, on a exprimé, filtré, et on a laissé évaporer à la température ordinaire. Il s'est déposé une foule de petits cristaux n'offrant aucune ressemblance avec ceux de la mannite. On les a décolorés avec une petite quantité de noir animal, et après une nouvelle cristallisation dans l'alcool étendu, on les a obtenus en prismes rhomboïdaux obliques d'un vif éclat vitreux ne renfermant pas d'eau, solubles dans l'eau, surtout à chaud, à peu près insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther.

Une solution aqueuse renfermant 10 % du corps n'a pas montré d'action sur la lumière polarisée.

Les cristaux fondent à 182° en un liquide incolore qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline.

En solution aqueuse, la substance nouvelle empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre par la potasse ; mais elle ne réduit pas l'oxyde de cuivre à l'ébullition, même après avoir été préalablement maintenue à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu. Elle réduit à chaud les sels d'argent. Toutes ces réactions sont celles de la mannite.

La composition du corps nouveau est identique à celle de la man-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 372. 1862. N° 6.]

nite, dont il ne diffère, en définitive, que par sa forme cristalline et par son point de fusion. L'auteur lui a donné le nom d'*isoglycose*.

Sur la transformation isomérique du sucre de canne sous l'influence d'un ferment spirillaire, par M. F. F. JONES (1).

L'auteur a montré précédemment que dans la fermentation alcoolique le sucre de canne se transformait en un nouveau sucre isomérique très-stable qu'il a nommé le *parasaccharose*. Il s'agit, dans cette nouvelle note, du ferment qui produit cette action remarquable.

Ce ferment paraît être une *Taralasia* voisine de la levure de bière, et il la désigne sous le nom de *Tarala Pastori*.

Elle se rapproche de la levure par l'ensemble de ses propriétés chimico-physiologiques; elle s'en distingue surtout par la propriété qu'elle possède de changer le sucre de canne en *parasaccharose*.

Le ferment n'exerce cette transformation que dans des conditions pour ainsi dire exceptionnelles. La température joue un rôle important. Du 15 juin au 15 septembre, cette fermentation s'élève spontanément, et elle se communique avec régularité par voie d'inoculum. La température ambiante a été en moyenne de 16 à 20°.

En dehors de ces trois mois, le phénomène cesse de se manifester. La chaleur artificielle a été impuissante à produire cette transformation; le ferment n'a produit dans ce cas que du sucre inverti.

L'air est nécessaire pour que la transformation se fasse; mais une très-petite quantité suffit.

La proportion de ferment nécessaire est extrêmement faible. L'acide phosphorique dans la proportion de 4,40 à 4,42 parties par 100 est également essentiel. On réunit avec le phosphate de soude, mais la substitution de l'ammoniaque à la soude facilite le phénomène.

L'auteur annonce avoir opéré la transformation du sucre cannoyde en *parasaccharose*, c'est-à-dire le sucre de canne $C^{12}H^{22}O^{11}$, qui paraît être celui du *parasaccharose*.

De quelques produits secondaires formés dans la fermentation du saccharose, par M. A. W. REID (2).

L'auteur s'est proposé d'étudier les ignifères nouveaux volatils qui s'échappent lors de la fermentation du sucre de canne, et il a constaté que ces ignifères sont en grande quantité.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 720.

(2) *Comptes rendus*, t. LV, p. 721.

Ces liquides commencent à bouillir à 182°; la température s'élève graduellement sans indiquer un point d'ébullition fixe jusqu'à ce qu'il faille retirer le thermomètre de la cornue.

En recueillant à part ce qui distille entre 200 et 220°, et ensuite ce qui passe entre 270 et 300°, on obtient des huiles basiques dont on peut séparer une grande partie de toluylamine (toluidine) et de toluyène-diamine.

En recueillant séparément ce qui distille au-dessus de 330°, on obtient un liquide brun, épais, qui, traité par l'acide sulfurique étendu, fournit une masse cristalline de laquelle on sépare un sulfate très-soluble.

Ce sulfate, décomposé par la soude, donne une huile basique visqueuse qui se prend en masse au bout de quelques jours. Celle-ci, purifiée par compression entre des feuilles de papier buvard, puis par cristallisation dans l'eau, et enfin dans l'alcool, fournit de longues aiguilles blanches soyeuses, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 192° et distillant sans décomposition à une température dépassant la limite du thermomètre à mercure.

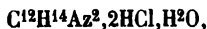
Cette matière offre la composition de l'aniline; l'auteur la désigne sous le nom de *paraniline*.

Ses sels sont bien cristallisés; leur étude montre que ce corps doit être représenté par la formule $C^{12}H^{14}Az^2$ (1), double de celle de l'aniline.

Sa molécule fixe soit 1, soit 2 équivalents d'acide.

Les sels à 1 équivalent d'acide s'obtiennent très-facilement, ils ont une couleur d'un jaune clair.

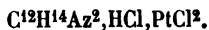
La solution de la base dans l'acide chlorhydrique concentré dépose un beau sel cristallisé en tables hexagonales jaunes transparentes représentées à 100° par la formule



et qui traitées par l'eau se transforment en aiguilles jaunes solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

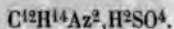
Leur formule est, à 100°, $C^{12}H^{14}Az^2, HCl, H^2O,$
et à 115°, $C^{12}H^{14}Az^2, HCl.$

Le sel de platine cristallise en prismes jaunes peu solubles dans l'eau, renfermant, à 110°,

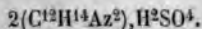


(1) C = 12, H = 1, O = 16, Az = 14.

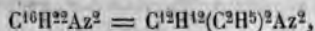
L'auteur n'a examiné qu'un seul azotate, $C^{12}H^{14}Az^2, HAz, O^3$ qui cristallise en aiguilles jaunes étoilées. Il a analysé deux sulfates : le premier s'obtient avec la paraniline et sulfurique l'acide dilué ; il se sépare en petites aiguilles moins solubles dans l'alcool que dans l'eau et dont la composition est :



Sa dissolution aqueuse mise en contact pendant quelque temps avec un excès de paraniline, se transforme en un second sel semblable au précédent, qui a pour formule



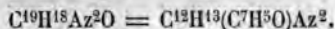
L'iodure d'éthyle donne avec la paraniline deux bases éthyliques. La composition de la première, $C^{14}H^{18}Az^2 = C^{12}H^{13}(C^2H^5)Az^2$, a été fixée par l'analyse du chlorure, de l'iodure et du sel platinique. La seconde base,



n'a été examinée qu'à l'état de sel de platine.

La solution de toutes ces bases produit à un haut degré les phénomènes de la fluorescence verte.

Le chlorure de benzoyle fournit, avec la paraniline, de petites aiguilles insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et dont la formule est



Transformation de l'aniline en acide benzoïque,

par M. A. W. HOFMANN (1).

L'auteur, jusqu'à présent, n'est pas parvenu à obtenir la paraniline au moyen de l'aniline.

La vapeur d'aniline traversant un tube de verre chauffé au rouge, fournit un dépôt de charbon qui reste dans le tube, un liquide brun qui se condense dans le récipient, et un gaz incolore qui brûle avec une flamme brillante et qui, passant dans l'eau, fournit une solution concentrée de cyanure d'ammonium.

Le liquide distillé, débarrassé d'aniline par l'action d'un acide, fournit d'abord de la benzine. Si l'on continue la distillation, la température s'élève et ne devient stationnaire qu'entre 190° et 195°. Le liquide qui passe est huileux, plus léger que l'eau ; c'est du benzonitrile, car traité par une solution alcoolique de potasse, il dégage des torrents d'ammoniac et on obtient un résidu de benzoate de potasse avec lequel

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 805. Décembre 1862.

l'auteur a préparé de l'acide benzoïque et du benzoate d'argent dont il a fait l'analyse.

La formation du benzonitrile est due probablement à la réaction de l'aniline sur de l'acide cyanhydrique provenant d'une autre partie d'aniline



L'action de la chaleur sur l'aniline donne aussi naissance à de petites quantités d'une substance indifférente cristalline et d'une base huileuse.

Recherches sur les matières colorantes dérivées du goudron de houille. De la chrysaniline, par M. A. W. HOFMANN (1).

L'auteur s'est proposé d'approfondir la nature de la rosaniline. Dans ce premier travail, il commence par examiner les nombreux produits engendrés en même temps que cette base dans les différentes transformations de l'aniline et y décrit une matière colorante jaune qui s'obtient comme produit secondaire dans la fabrication de la rosaniline, et qui a été extraite par M. Nicholson au moyen d'un grand nombre de traitements par divers dissolvants.

Cette matière teint en jaune d'or la laine et la soie; elle se présente sous la forme d'une poudre jaune, amorphe, ressemblant au chromate de plomb, à peine soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'auteur la désigne sous le nom de *Chrysaniline*.

C'est une base bien définie, donnant deux séries de sels parfaitement cristallisables. Le plus caractéristique est le monoazotate, qui est peu soluble dans l'eau. Sa solution, traitée par l'ammoniaque, fournit la chrysaniline pure, qui, séchée à 100°, a pour formule $C^{20}H^{17}Az^3$.

Chlorhydrate $C^{20}H^{17}Az^3, 2HCl$. Précipité cristallin écarlate formé par des écailles très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Maintenu pendant quinze jours entre 160° et 180°, il se change en une poudre jaune qui constitue le chlorhydrate monacide $C^{20}H^{17}Az, HCl$.

Azotates. Sels magnifiques cristallisant facilement en aiguilles d'un rouge de rubis, remarquablement insolubles dans l'eau. Une solution diluée de nitre (contenant 1 gramme d'acide azotique pour 1 litre d'eau) mélangée avec un sel de chrysaniline moyennement concentré donne un précipité cristallin, de sorte que les solutions salines de chrysaniline pourraient être employées comme réactifs de l'acide azotique.

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 817. Décembre 1862.

On prépare directement deux azotates, qui ont pour formules :



Il est difficile d'obtenir l'un d'eux débarrassé de petites quantités de l'autre.

Sulfate. Très-soluble, à peine cristallin.

Sel de platine. Précipité écarlate, cristallin, qui se dépose en larges tables très-belles contenant un mélange des sels monochloroplatinique et dichloroplatinique fixant plus ou moins d'eau de cristallisation.

La composition de la chrysaniline établit une relation directe de cette substance avec la rosaniline et la leucaniline :

Chrysaniline	$\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{Az}^3$
Rosaniline	$\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{Az}^3$
Leucaniline	$\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{Az}^3$

La première est monacide ou diacide ; la seconde est monacide ou triacide, mais elle possède une tendance très-prononcée à fonctionner comme monacide ; la troisième forme exclusivement des composés triatomiques.

De quelques produits secondaires formés dans la fabrication de l'aniline, par M. A. W. HOFMANN (1).

Cette note fait suite à celle que l'auteur a publiée sur les composés basiques à point d'ébullition élevé qui se forment dans la fabrication de l'aniline.

Les bases distillant au-dessus de 330°, traitées par l'acide sulfurique dilué, fournissent, outre le sulfate de paraniline, qui est soluble, un sulfate remarquable par son insolubilité.

Ce sel se sépare en masse cristalline jaunâtre, demi-solide, souillée par de grandes quantités de sulfates huileux d'autres bases dont on le débarrasse en le faisant bouillir avec l'alcool, qui ne le dissout pas, et en le traitant ensuite par de grandes quantités d'eau bouillante, desquelles on sépare par filtration les substances huileuses insolubles. Le sulfate cristallisé se dépose par refroidissement. Pour en retirer la base, on met le sel en suspension dans l'alcool faible et on le soumet à l'action de la soude caustique. On obtient ainsi une solution qui dépose par l'addition de l'eau la nouvelle base sous la forme d'écailles blanches peu solubles dans l'eau bouillante, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 45° et bouillant à 322° sans altération.

(1) *Comptes rendus*, T. LV, p. 901.

La formule de cette base est $C^{12}H^{11}Az$.

Sulfate $C^{12}H^{24}Az^2SO^4 = \begin{matrix} C^{12}H^{11}Az \\ C^{12}H^{11}Az \end{matrix} H^2SO^4$. Très-peu soluble dans l'eau, même bouillante, un peu plus soluble dans l'alcool. Se présente en petites aiguilles.

Azotate $C^{12}H^{12}Az^2O^3 = C^{12}H^{11}Az, HAzO^3$. Grandes tables blanches assez solubles dans l'eau.

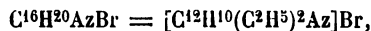
Chlorure $C^{12}H^{11}Az, HCl$. Petites aiguilles blanches un peu plus solubles que le sulfate.

Chloroplatinate $C^{12}H^{26}Az^2OPt^2Cl^6 = 2(C^{12}H^{11}Az, HCl, PtCl^3)H^2O$. Précipité jaune pâle qui apparaît sous forme de petites aiguilles cristallines.

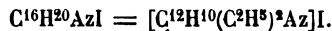
La solution alcoolique de cette base, soumise à plusieurs reprises à l'action successive de l'iodure d'éthyle et de l'oxyde d'argent, a fourni un produit qui donne un sel de platine ayant pour composition



Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, a été traité successivement par l'oxyde d'argent, l'iodure d'éthyle, le chlorure d'argent et le bichlorure de platine, dans le but d'obtenir une substance plus éthylée. Mais après ces traitements, le sel de platine n'a pas changé de composition, et ce fait a été confirmé par l'analyse d'un beau bromure



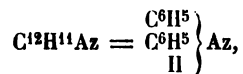
qui cristallise en très-beaux prismes, et par celle de l'iodure



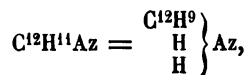
Lorsqu'on traite par l'oxyde d'argent les solutions alcooliques de ces sels, on obtient un liquide qui n'offre pas de réaction alcaline et qui dépose par l'évaporation de longues aiguilles blanches fondant au-dessous de 100° , volatiles sans décomposition, solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther. Ce corps a pour formule



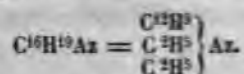
ce qui montre que la base primitive n'est pas la diphenylamine



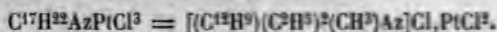
mais une monamine primaire



et que le dérivé éthylique est une monamine tertiaire

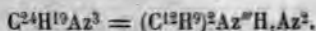


Cette dernière base n'est pas attaquée par l'iodure d'éthyle; mais elle réagit sur l'iodure de méthyle et donne un iodure qui, traité par l'oxyde d'argent, fournit une solution alcaline possédant les caractères des bases ammoniques libres à substitution parfaite. Transformée en chlorure et précipitée par le bichlorure de platine, elle donne un sel de platine peu soluble dont la formule est



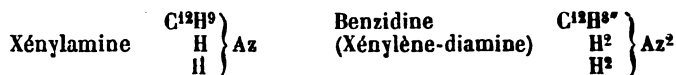
L'auteur propose pour la nouvelle base le nom de *xénylamine* (de *ξενος*, étranger), pour rappeler l'obscurité de son origine.

Le chlore, le brome et en général les agents oxydants l'attaquent et donnent naissance à des composés noirs. L'acide azoteux fait exception; le gaz dirigé dans la solution alcoolique de cette base fournit des cristaux rouges insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et assez solubles dans l'éther; ils contiennent



Cette substance est facilement transformée en xénylamine, avec production simultanée d'un composé aromatique que l'auteur compte examiner.

En terminant, M. Hofmann fait remarquer les rapports de composition qui existent entre la xénylamine et la benzidine de M. Zinin :



Ces rapports sont comparables à ceux qui existent entre l'éthylamine et l'éthylène-diamine, la phénylamine (aniline) et la phénylènediamine.

Recherches sur les matières colorantes artificielles,

par M. A. W. HOFMANN (1).

DE LA COMPOSITION DES DÉRIVÉS BLEUS DES MONAMINES TERTIAIRES APPARTENANT A LA SÉRIE QUINOLÉIQUE.

M. G. Williams a montré en 1856 qu'il se produit des composés bleus lorsqu'on traite les bases de la série quinoléique par les iodures à radi-

(1) *Comptes rendus*, t. LV, p. 849. Décembre 1862.

cal alcoolique, et que celui qu'on obtient au moyen de l'iodure d'amyle est particulièrement remarquable par son pouvoir tinctorial.

Ce composé est entré bientôt après dans le commerce sous le nom de *cyanine*; mais sa teinte est si fugace qu'on a dû renoncer à son emploi.

Les cristaux remis à l'auteur par M. Ménier sont des prismes dont les faces brillent d'un éclat vert métallique à reflet doré. Ils sont peu solubles dans l'éther et dans l'eau, mais assez solubles dans l'alcool.

Les acides détruisent la couleur, les alcalis y forment un précipité bleu foncé.

Ces cristaux sont formés par un iodure dont la formule est $C^{30}H^{39}Az^2I$.

L'iode peut être précipité de la solution alcoolique par l'oxyde d'argent, et il peut céder sa place au brome et au chlore lorsqu'on traite la solution par le bromure et le chlorure d'argent.

Cet iodure renferme une proportion très-faible d'un composé homologue dont la formule est $C^{28}H^{35}Az^2I$ qui n'en est pas séparé par trois ou quatre cristallisations, mais dont l'auteur a démontré la présence en changeant l'iodure en chlorure et en le soumettant à une précipitation méthodique partielle par le chlorure de platine. Le premier iodure dérive de la lépidine $C^{10}H^9Az$, tandis que le second est dû à la présence dans les bases volatiles d'une petite quantité de quinoléine C^9H^7Az .

Il faut distinguer deux phases dans la génération du nouvel iodure; d'abord la transformation de la lépidine en iodure d'amylélépidylammonium



puis la condensation sous l'influence de la potasse de 2 molécules de ce composé en une molécule d'ordre supérieur,



Les cristaux verts se dissolvent dans l'acide iodhydrique dilué bouillant. La solution incolore dépose par le refroidissement des aiguilles jaunes très-belles



Ces cristaux, qui constituent un composé diacide, sont isomères de l'iodure d'amylélépidylammonium; ils s'en distinguent par leurs propriétés; ils se dissolvent dans l'eau froide sans décomposition; mais en les traitant par l'eau chaude, par l'alcool, ou même en les chauffant à 100°, on voit reparaitre aussitôt la couleur bleue, le composé monacide étant reproduit.

L'iodure vert se dissout dans les acides chlorhydrique et bromhy-

drique en donnant des solutions incolores qui déposent des cristaux colorés, outre l'iode, du chlore ou du brome.

Soumis à l'action du chlorure d'argent dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, ils fournissent de l'iodure d'argent et une liqueur bleue qui, évaporée lentement, dépose le citronnade en prismes verts à reflets métalliques ($C_{10}H_8AgCl$).

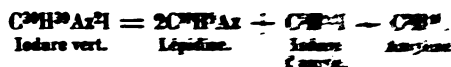
Ces prismes, dissous dans l'acide chlorhydrique, fournissent un composé diacide qui se sépare en aiguilles d'un jaune-paille et centes. Ce corps donne avec le chlorure de platine le composé



peu soluble, cristallisant en petites tables rhomboïdales.

L'auteur a obtenu un beau sel d'or, ainsi que le bromure ~~monocaté~~
qui cristallise en aiguilles fines, et le sulfate diacide, magnésien ~~légère~~
incolore qu'on obtient en tables rhombiques.

L'iodure vert primitif se détruit par la chaleur. Il se condense dans le récipient un mélange de lépidine et d'iodure d'amyle dont la composition à l'état d'iodure d'amylolépidylammonium peut être soignée en cueillant dans l'acide chlorhydrique. En même temps il se décompose l'amylène pur qu'on obtient à l'état liquide en le tirant à travers un serpentín entouré de glace. Si la chaleur est ménagée avec soin, la quantité de charbon restant dans la cucurbit est très-petite. La décomposition des cristaux verts est expliquée par l'équation suivante :



Les résultats précédents fournissent une nouvelle preuve de la tendance à l'accumulation moléculaire qui distingue les aménagements et leurs dérivés.

En traitant par l'oxyde d'argent une solution aqueuse de l'acide vert, on met en liberté la base, qui se sépare par l'évaporation en une masse indistinctement cristalline, d'un tiers environ moins pure que pure, plus soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'eau.

Cet oxyde, soumis à la distillation, donne une huile incolore qui n'est pas la lécithine et qui forme une série de sels avec les alcalins. Mais l'auteur s'occupe en ce moment. Enfin il a traité des sels de la lécithine et la lécithine par l'iodure de méthyle et il a obtenu que les corps obtenus possèdent les caractères généraux des sels amyllécithiniques.

Transformation de la cinchonine en une base isomérique avec la quinine, par M. Hermann STRÖCKER (1).

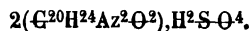
La réaction à l'aide de laquelle on parvient à transformer, par une véritable oxydation, l'acide acétique en acide glycolique, et qui a été découverte par M. R. Hoffmann (2), a été appliquée depuis à un grand nombre d'autres acides, mais jusqu'ici aucune base organique n'a été soumise à cette réaction. On sait que celle-ci consiste à remplacer 1 atome d'hydrogène par le chlore, le brome ou l'iode, et à substituer ensuite à ces éléments le groupe $\text{H}\cdot\text{O}$, par l'action de la potasse caustique ou de l'oxyde d'argent et de l'eau.

Laurent a fait voir, en 1848 (3), qu'on pouvait remplacer, dans la cinchonine, 1 ou 2 atomes d'hydrogène par du brome.

L'auteur a préparé de la cinchonine bromée en faisant réagir le brome sur le chlorhydrate de cinchonine humide; l'excès de brome ayant été enlevé par une petite quantité d'alcool, il a dissous le résidu dans l'alcool bouillant, il a ajouté de l'ammoniaque et il a concentré la liqueur. Par le refroidissement il a obtenu des cristaux qui se sont trouvés être non pas la cinchonine monobromée de Laurent, mais la cinchonine dibromée $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{Br}^2\text{Az}^2\text{O}$.

Lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique de ce corps avec de l'oxyde d'argent, il se forme du bromure d'argent.

Par l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse, il y a séparation de bromure de potassium. On a dirigé de l'acide carbonique dans la liqueur alcaline pour séparer l'excès de potasse, on a évaporé à siccité et on a repris par l'eau froide pour enlever les sels solubles. Le résidu n'a presque rien cédé à l'éther. On l'a fait cristalliser dans l'alcool dont il s'est séparé sous forme de paillettes incolores. Cette base offre la composition de la quinine $\text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^2$, et est, non pas identique, mais isomérique avec elle. Elle se dissout facilement dans les acides; ses solutions ne se colorent pas en vert avec l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque et ne sont pas fluorescentes. En général les sels de cette base cristallisent difficilement. Le sulfate neutre et l'oxalate sont ceux qu'on obtient le plus aisément en cristaux. Le sulfate renferme :

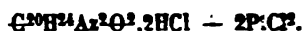


(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIII, p. 579. [Nouv. sér., T. XLVII.] Septembre 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. LII, p. 215.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. XXIV, p. 302.

Le sel double de platine paraît renfermer :



La base obtenue par l'action de la potasse sur la cinchonine bromée diffère non-seulement de la quinine, mais encore de la quindine (1). Il est impossible, quant à présent, d'établir les relations qu'elle offre avec la base que M. Schützemberger a obtenue en faisant réagir l'acide azoteux sur la cinchonine, et que ce chimiste envisage comme isomérique avec la quinine. On pourrait nommer la nouvelle base *arypachonine*.

Sur les produits de la réduction de la nitro-azoxybenzide.

par M. G. S. SCHMIDT (2).

Dans son mémoire sur quelques dérivés de l'azoxybenzide

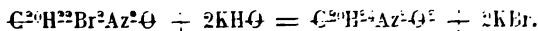


M. Zinin signale la production d'une base par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitro-azoxybenzide. M. Schmidt s'étant occupé de cette base, qui est très-soluble dans l'eau, a reconnu que dans la même réaction il se forme encore une autre base peu soluble.

La nitro-azoxybenzide, préparée d'après le procédé indiqué par M. Zinin, est introduite dans une cornue avec 7 à 8 parties d'alcool saturé d'ammoniaque, et le mélange est saturé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide s'échauffe et brunit; mais pour que toute la nitro-azoxybenzide se dissolve, il faut chauffer jusqu'à l'ébullition pendant quelques heures. Le liquide distillé est ensuite évaporé, et la résidu est traité et maintenant le courant d'hydrogène sulfuré. La réaction peut être considérée comme terminée quand la liqueur prend une coloration plus faible et que le dépôt de soufre n'augmente plus. A ce moment le soufre est séparé par filtration; la liqueur filtrée est évaporée jusqu'à ce que la partie restant dans la cornue ne présente plus l'odeur du sulfhydrate d'ammoniaque.

Pour séparer les bases, on additionne d'eau la liqueur alcoolique

(1) L'auteur n'explique point comment cette base se forme par l'action de la potasse sur la cinchonine dibromée. C'est la diocycinchonine qui devrait se former dans cette réaction.



A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxii, p. 167. [Nouv. sér., t. xlvi.] Mai 1862. — *Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. iv, p. 312.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. ii, p. 302.

restant dans la cornue jusqu'à ce que le trouble n'augmente plus. Suivant la pureté de la nitro-azoxybenzide employée, il se sépare un liquide brun-noir qui se concrète bientôt, ou bien il se précipite immédiatement une masse floconneuse jaune ou brunâtre qui devient cristalline.

Après avoir abandonné le tout pendant quelque temps, on recueille le dépôt sur un filtre, on le lave avec un peu d'eau, on le dessèche, et l'on a ainsi séparé l'une des bases à l'état impur. Si elle est colorée en jaune, une seule cristallisation dans l'alcool suffit pour lui enlever une petite quantité de soufre et pour l'obtenir en assez grandes lames rhombiques jaunes. Si au contraire elle est brune ou noire, il faut la transformer en oxalate ou en sulfate, décolorer le sel par le noir animal et le décomposer ensuite par la chaux vive.

La base soluble est contenue dans la liqueur filtrée; on ajoute goutte à goutte à cette solution de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle présente une légère réaction acide. Si elle n'est pas trop étendue, elle se prend en une bouillie jaunâtre qu'on porte sur un filtre et qu'on lave avec de l'alcool à plusieurs reprises. On comprime ensuite le produit entre des doubles de papier et on le sèche. Ainsi préparé, le sulfate forme une masse cohérente légère d'une couleur jaunâtre quand il a été bien lavé.

On obtient avec 100 parties de nitro-azoxybenzide environ 19 parties de la base peu soluble et 68 parties du sulfate de la base soluble.

Pour isoler cette dernière de son sulfate, on pulvérise le sel, on le met en suspension dans une petite quantité d'eau, on chauffe le mélange, et on ajoute de la potasse caustique jusqu'à forte réaction alcaline. La solution prend une odeur d'aniline et se recouvre d'une couche huileuse. Pour chasser l'aniline, on distille une partie de l'eau qui entraîne facilement cette base.

Les eaux-mères dans lesquelles s'est déposé le sulfate renferment aussi de l'aniline. La quantité totale de cette base s'élève à 12 % du corps nitré employé.

Après distillation de l'aniline, il se dépose du sulfate de potasse, qu'on sépare pendant que la liqueur est encore chaude. Par refroidissement, il se dépose une nouvelle portion de sulfate de potasse et en même temps des cristaux rhombiques tabulaires de la base. Des évaporations successives en fournissent de nouvelles quantités. La présence d'un excès de potasse favorise la cristallisation de la base. Pour séparer celle-ci du sulfate de potasse, on reprend le mélange par la benzine ou par la partie de l'huile de naphte bouillant vers 130°.

La base cristallisée dans la benzine, et dissoute ensuite dans l'eau chaude, cristallise par refroidissement en tables rhombiques épaisses, efflorescentes et fusibles dans leur eau de cristallisation. La base anhydre se dissout à 21° dans 0,0427 parties d'eau.

Elle est assez soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther; les deux solutions s'altèrent rapidement à l'air. Il est très-difficile de l'obtenir tout à fait pure par cristallisation; on réussit mieux en la sublimant; elle commence à se sublimer déjà à 70°; elle fond à 138° en un liquide brun cristallisant par le refroidissement, et se volatilise peu à peu en laissant un résidu d'autant moins abondant que la température a été portée moins haut.

L'analyse de la base sublimée a donné :

	I	II	III
C	66,86	66,86	"
H	7,27	7,80	"
Az	"	"	22,64.

La potasse en dissolution aqueuse, même concentrée, n'exerce aucune action sur la base. Cette dernière bleuit le papier de tournesol rouge.

Le sulfate pur s'obtient en saturant par l'acide sulfurique une solution alcoolique de la base pure. Il faut éviter un excès d'acide sulfurique. Le sel se précipite en lamelles incolores qui ne renferment pas d'eau. Il contient en moyenne 46,31 d'acide sulfurique.

L'oxalate est aussi très-peu soluble dans l'alcool, et anhydre. Au contact de l'air sa dissolution se colore en violet. Il a donné à l'analyse, en moyenne :

$$C = 48,53 \quad H = 5,34 \quad Az = 13,00.$$

Le chlorhydrate est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se précipite à l'état cristallin lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution alcoolique de la base jusqu'à faible réaction acide. Sa solution, dans l'alcool à 70°, saturée à chaud, le dépose en grandes tables rhomboïdales. Les eaux-mères se colorent en violet à l'air. Le chlorhydrate est anhydre et volatil. Il renferme en moyenne 38,64 % de chlore.

Le chloroplatinate s'obtient en mélangeant une solution dans l'alcool à 96° de la base sublimée, avec une solution alcoolique de bichlorure de platine fortement acidulée par l'acide chlorhydrique. Il se forme un dépôt jaune qu'il faut filtrer et laver rapidement avec de l'alcool étheré. Les eaux-mères se colorent bientôt à l'air.

Si l'on essayait de dissoudre ce précipité pour le faire cristalliser, on le décomposerait. Il renferme 35,74 % de platine.

L'auteur n'a pas encore donné de formule à la base qu'il a étudiée; il a voulu attendre pour compléter cette première étude la fin de ses recherches sur la base insoluble.

Sur la cinchonine, par M. O. HESSE (1).

Il y a quelque temps, M. Schwabe a annoncé (2) qu'il avait réussi à séparer de la quinoïdine un alcaloïde isomérique avec la cinchonine, auquel il a donné le nom de *betacinchonine*. Plus tard (3) il a avancé que cet alcaloïde résultait de la transformation de la cinchonine pendant les opérations auxquelles on soumet les écorces de quinquina.

D'après M. Hesse, le corps obtenu par M. Schwabe est non pas seulement isomérique, mais identique avec la cinchonine; c'est ce qui résulte d'une étude attentive qui a donné à M. Hesse l'occasion de déterminer] les solubilités et diverses autres propriétés de la cinchonine et de ses sels.

La cinchonine n'est pas insoluble dans l'eau froide comme on l'admet ordinairement; il y a longtemps déjà, M. Buchner (4) avait fait remarquer sa faible solubilité. L'auteur a trouvé que la cinchonine se dissout à 10° dans 3,810 parties d'eau; à 20° dans 371 parties d'éther; à 10° dans 140 parties d'alcool de 0,852 de densité.

Le point de fusion de la base pure est situé à 240-250° et non à 165° comme on l'indique généralement.

Nous ne pouvons pas suivre M. Hesse dans la description qu'il donne du chlorhydrate, de l'azotate, du benzoate, du sulfate, du roccellate, du phosphate, du tartrate acide, du citrate acide, du succinate acide, de l'iodhydrate, de l'hyposulfite, de l'oxalate, du tartrate, du citrate, du chromate, de l'arséniate, du picranisate de cinchonine, d'une combinaison de chlorure d'étain avec le chlorhydrate de cette base, et enfin d'une émétique cinchonique. Les descriptions sont accompagnées d'un grand nombre de déterminations de solubilités. Quant au cyanhydrate indiqué par M. Schwabe, il n'a pu être obtenu.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 227. [Nouv. sér., t. XLVI.] Mai 1862.

(2) *Archiv der Pharmacie*, t. CLIII, p. 273.

(3) *Archiv der Pharmacie*, t. CLV, p. 28.

(4) *Repertorium der Pharmacie*, t. XII.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'action du bromure d'éthylène sur la strychnine
par M. Éd. MÈNÉTRIÈS (1).

La strychnine chauffée au bain-marie pendant un quart d'heure avec du bromure d'éthylène se transforme en une masse blanchâtre soyeuse. Cette masse, reprise par l'eau chaude, après distillation de l'excès de bromure, se dissout et cristallise d'abord par le refroidissement de la solution, et ensuite encore par évaporation.

Les cristaux obtenus sont un sel anhydre que l'on peut considérer comme le bromure de brométhylstrychnine



analogue au bromure de brométhylstrychnine.

La solution de ce bromure de brométhylstrychnine avec un chromate de potasse la colore en rouge. Elle forme des précipités avec le chlorure de platine et le bichlorure de platine, mais plus abondante que la moitié du bromure de brométhylstrychnine.

méthylamine de M. Hoffmann.

l'acide sulfurique et le bichlorure de platine.

istrique de la strychnine.

omate de potasse, le bichlorure de platine.

L'azotate d'argent n'en précipite rien.

it en même temps l'azotate de strychnine.



33

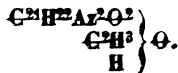
qui cristallisent en fines aiguilles, solubles dans l'eau à chaud, plus difficilement à froid.

On obtient le sulfate d'une manière analogue. Ce sulfate décomposé par l'eau de baryte, et saturé ensuite par l'acide chlorhydrique, a fourni un chlorure difficilement cristallisable qui est précipité par le bichlorure de platine. Le précipité platinique, d'un jaune orangé clair, renferme



La base isolée n'est pas cristallisable.

La solution de bromure de brométhylstrychnine mise en digestion à chaud avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, se colore en rouge de vin et renferme alors de l'hydrate d'oxyde de vinyle-strychninammonium :



(1) *Bulletins de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. iv. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 220. N° 4.

La solution rouge évaporée abandonne une masse saine blanche, assez soluble dans l'eau, se colorant d'une manière passagère en violet avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique.

Sur le jaune végétal (mélène, phytomélène, acide rutinique) et sur quelques corps qui s'en rapprochent, par M. W. STEIN (1).

L'auteur propose de changer le nom de l'acide rutinique en celui de *phytomélène* ou de *mélène*, qui lui paraît mieux convenir à un corps aussi répandu dans l'organisation végétale.

Il n'admet pas l'identité de la mélène avec le quercitrin. Déjà les analyses connues indiquent une différence notable de composition. La comparaison qu'il a faite des propriétés de ces deux substances conduit également à les séparer.

Il a préparé la mélène en l'extrayant par l'alcool à 80° et bouillant des « graines de Chine » (*Chinesisches Gelbbeeren*), et en précipitant la solution alcoolique à chaud par fractions successives à l'aide de l'hydrate d'oxyde de plomb jusqu'à ce que le précipité ne fût plus coloré en brun mais en jaune pur. Le dernier précipité, préalablement lavé, a été décomposé par une solution alcoolique d'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée après évaporation, ou après addition d'eau, a fourni la mélène à l'état cristallin et d'une couleur jaune paille.

Le quercitrin a été extrait du quercitron par l'alcool à 80°; la teinture alcoolique, dépouillée de tannin à l'aide d'une solution de gélatine et évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, a déposé le quercitrin, d'abord en croûtes formées d'aiguilles cristallines, plus tard en masse pulvérulente. La matière ainsi obtenue a été purifiée comme la mélène, ou bien par des dissolutions et des évaporations répétées.

La mélène est toujours beaucoup moins colorée que le quercitrin; on ne réussit pas à l'obtenir en cristaux aussi distincts.

La mélène se dissout dans 14,4 parties d'alcool absolu bouillant et dans 358,9 d'alcool absolu à froid.

Le quercitrin n'exige que 3,9 du même dissolvant à chaud et 23,3 à froid. Quant à l'eau chaude et à l'eau froide, il existe des différences analogues, la mélène exigeant pour s'y dissoudre 185,0 parties à chaud et 10941 parties à froid, et le quercitrin seulement 143,3 et 2485 parties.

La solution alcoolique de mélène est précipitée en jaune d'or par le sous-acétate de plomb, celle de quercitrin en rouge orangé.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 351. 1862. N° 6.

Les analyses ont donné en moyenne pour la méline

$$C = 50,06 \quad H = 3,65$$

et pour le quercitrin $C = 54,85 \quad H = 5,15.$

Les nombres trouvés pour le quercitrin sont les mêmes que ceux obtenus par M. Anderson pour la merindine.

L'auteur déduit de ses analyses les formules : $C^{18}H^{12}O^{12}$ pour la méline et $C^{18}H^{10}O^{10}$ pour le quercitrin. Nous ne savons pas trop quelle valeur il leur attribue, puisqu'il fait lui-même observer que sa formule du quercitrin exige 1/2 molécule d'eau de plus que n'en renfermerait le corps, d'après ses analyses faites sur la substance qu'il considérait comme la plus pure.

La méline et la querciméline (c'est ainsi que M. Stein désigne le quercitrin pour rappeler ses relations avec la méline), traitées par les acides en présence de l'alcool ou de l'eau, fournissent de la *mélétine* et du sucre dans une proportion qu'il est difficile de déterminer rigoureusement. En effet la *mélétine*, par l'action prolongée des acides, se transforme en un corps brun que l'auteur appelle *mélulmine*; il se dégage en même temps de l'acide formique et de petites quantités d'acide carbonique.

De plus, la *mélétine* réduit le réactif cupropotassique, ce qui empêche de doser par ce réactif le sucre produit en même temps.

Les cristaux de *mélétine* sont jaunes et agissent sur la lumière polarisée. Ils possèdent une composition que l'auteur représente par la formule $C^{20}H^{10}O^3$.

En mélangeant une solution alcoolique de méline avec de la soude dissoute également dans l'alcool, on obtient une combinaison insoluble d'un rouge-grenat. Celle-ci, transformée en sel de plomb, donne à l'analyse des nombres qui prouvent que la méline a absorbé de l'oxygène.

La méline se comporte de même en présence de la baryte: l'oxyde d'argent la transforme, déjà à la température ordinaire, en un corps brun amorphe, colorant l'eau en rouge foncé et dont la composition est la même que celle du produit précédent combiné avec l'oxyde de plomb.

En présence de l'eau et de l'amalgame de sodium, elle fournit un corps d'une belle couleur rouge, verdissant par les alcalis et par le sous-acétate de plomb, ramené au rouge par les acides. Ce corps, qui ne diffère de la *carthamine* que par une certaine proportion d'eau en plus, a reçu de l'auteur le nom de *paracarthamine*.

En terminant, l'auteur émet l'opinion que la méline et le quercitrin

font partie d'une famille naturelle de corps à laquelle se rattachent la matière colorante de la paille, celle de l'*Aethalium flavum*, qui sont toutes deux incristallisables et dont la composition, déduite de l'analyse de leurs combinaisons plombiques, diffère très-peu de celle de la méline. Il range dans la même famille le jaune des feuilles d'automne, le jaune du safran, la morindine, la morindone, la gentianine, et en rapproche le rubian, l'acide rubérythrique de M. Rochleder, qui ont la même composition que le quercitrin, et dans une certaine mesure l'alizarine et la purpurine, et même l'hématine.

Sur les parties constituantes du gluten, par M. H. RITTEHAUSEN (1).

Le gluten peut être facilement séparé de l'amidon en malaxant sous un filet d'eau la pâte épaisse faite avec la farine, après avoir abandonné cette pâte pendant une heure ou deux, jusqu'à ce qu'elle se laisse étirer sans se rompre. 300 à 400 grammes de farine donnent de la sorte en trois quarts d'heure 28,1 % de gluten humide renfermant 7,7 de matière sèche.

L'alcool bouillant, en agissant sur le gluten, dissout, comme on sait, la caséine végétale (mucine), la gélatine végétale (glutine), les graisses et de petites quantités de sels; la fibrine végétale y est insoluble.

Le gluten, aussitôt après sa préparation, a été divisé en petits fragments et mis en digestion pendant quelques heures avec de l'alcool froid à 80 ou 85°. L'alcool a ensuite été porté à l'ébullition, et après une demi-heure, la liqueur surnageante a été filtrée ou simplement décantée, et la masse de gluten traitée encore à trois ou quatre reprises par l'alcool à 75° bouillant. Les liqueurs alcooliques réunies se sont troublées par le refroidissement; après distillation de la moitié de l'alcool, elles ont déposé, en se refroidissant, des quantités notables de caséine floconneuse mélangée de graisse et facile à réunir par l'agitation.

La liqueur claire a été décantée et distillée au bain-marie de manière à chasser presque tout l'alcool. Le reste de la liqueur a été versé encore chaud dans un verre à précipité; par le refroidissement la gélatine végétale s'est déposée. En décantant la liqueur encore tiède dans laquelle s'est fait un premier dépôt de gélatine, on a obtenu une nouvelle précipitation de la même substance, plus pure et ne renfermant que des traces de caséine et de matières grasses. Cette dernière portion est transparente, elle ressemble à un vernis et peut se tirer en fils.

La dernière liqueur, dans laquelle s'est déposée la gélatine, contient

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXIV, p. 193. 1862. N° 4.

encore un mélange de gélatine avec de la dextrine et avec une matière gommeuse. Elle réduit la liqueur de Fehling. La dextrine et la gomme proviennent de la portion d'amidon restée dans le gluten et transformée en présence de la glutine.

Pour dessécher la caséine et la gélatine végétales ainsi obtenues, l'auteur s'est servi d'alcool absolu, qui leur enlève l'eau peu à peu. L'emploi de la chaleur présente l'inconvénient de les transformer en substances dont la solubilité n'est plus la même que celle des produits primitifs. L'alcool absolu leur enlève en même temps la graisse qu'elles renferment et les décolore presque entièrement. En se chargeant d'une certaine quantité d'eau, il dissout une petite quantité de caséine et de gélatine.

La caséine pure s'obtient en desséchant comme il vient d'être dit la caséine brute, en la dissolvant ensuite dans l'alcool à 50°, filtrant à chaud, à travers un linge, laissant refroidir et agitant fréquemment le dépôt qui se forme. La liqueur renferme la gélatine avec très-peu de caséine. Le précipité est transparent, floconneux, légèrement coloré. On le dessèche par l'alcool absolu, et alors il devient d'un blanc grisâtre, grumelleux, facile à pulvériser et d'un aspect terreux.

La caséine, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique étendu et froid, se transforme, sous diverses influences, en une modification insoluble qu'il est difficile de distinguer de la fibrine animale.

Cette transformation se produit, par exemple, lorsqu'on précipite par l'ammoniaque la caséine dissoute dans l'acide acétique; lorsqu'on laisse la caséine longtemps en contact avec l'eau froide ou avec l'alcool étendu; lorsqu'on la fait bouillir pendant un temps assez court avec l'eau.

Les dosages de soufre dans la caséine ont donné à l'auteur en moyenne 0,98 %. Ce chiffre est inférieur à ceux indiqués d'ordinaire; il est identique avec celui que donne la gélatine végétale.

La liqueur dans laquelle s'est déposée la caséine renferme la gélatine végétale mêlée avec une petite quantité de caséine dissoute. Pour obtenir la gélatine pure, il suffit d'évaporer à sec au bain-marie, ce qui rend la caséine insoluble, et de reprendre par l'alcool ou l'acide acétique étendu.

La gélatine hydratée forme un liquide jaunâtre limpide offrant la consistance d'un vernis et se tirant en fils d'un éclat soyeux.

Séchée par l'alcool absolu et traitée par l'éther, puis desséchée dans le vide, elle constitue une masse dure et fragile d'un aspect farineux.

Par évaporation de la solution alcoolique, on l'obtient sous une forme tout à fait semblable à celle de la gélatine animale.

Elle se dissout facilement dans l'alcool de 40 jusqu'à 80° cent., et la solution reste parfaitement limpide. L'alcool absolu la précipite peu à peu en poudre blanche grenue mais adhérente.

Elle se dissout un peu à chaud dans l'eau, et la solution donne un précipité blanc avec l'acide tannique.

L'acide acétique la dissout facilement; les alcalis caustiques ou carbonatés la précipitent avec ses propriétés primitives, mais bien avant la saturation complète de l'acide.

La solution acétique donne, avec une petite quantité de sulfate de cuivre, une réaction remarquable; si on sursature légèrement le mélange de potasse et si l'on chauffe à l'ébullition, il se forme un précipité noirâtre d'oxyde de cuivre (?) et la liqueur prend une belle coloration d'un violet bleuâtre. Cette coloration est durable. La caséine se comporte de même.

L'auteur a trouvé dans la gélatine végétale, en moyenne, 15,70 d'azote et 0,96 % de soufre.

La gélatine, elle aussi, est susceptible de passer à l'état insoluble. L'auteur pense qu'il en est de même de la fibrine et que les deux états soluble et insoluble des éléments du gluten peuvent expliquer les différences qui existent entre certaines variétés de blés. (*Glasiger Weizen*, blé vitreux; *mehliger Weizen*, blé farineux.)

La fibrine végétale a donné également à l'analyse 0,95 % de soufre. Déshydratée par l'alcool, elle s'obtient à l'état pulvérulent.

Les graisses du gluten forment une masse huileuse jaune, neutre, à saveur douce; cette masse est mélangée de cristaux.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 13 FÉVRIER 1905.

Présidence de M. H. SORRE-CAUZY, *locutio*.

Sont nommés membres résidents : MM. LOURDET, LATTIER, JACOT et LACAILLE.

MM. LAMY, KOSMAN et GIBELIN sont nommés membres non résidents.

M. J. Bouis, secrétaire, offre à la Société de la part de M. JOURNAULT et de ses collaborateurs l'Annuaire scientifique de l'année 1905.

M. GUICHET expose ses recherches sur les produits de l'oxydation du fulmi-coton.

M. FRIEDEL rend compte au nom de M. LAFITE de ses recherches sur l'action du brome sur l'acétate d'amine.

M. GUICHARD indique les résultats qu'il a obtenus en traitant différents sels sur l'iodure d'amine. Il a obtenu des produits qui forment une ou plusieurs combinaisons.

Tout en admettant l'existence des produits de M. J. LAFITE, M. le président pense qu'il faut voir dans ces produits non pas qu'une combinaison, et il cite des exemples de produits de ce genre.

M. TERREIL annonce qu'en décomposant le chlorure d'ammonium dans l'eau humide, il a obtenu de la silice agglomérée en grains et qui est très dure et très-électrique.

M. TERREIL communique ses notes sur les réactions de l'hydrogène sur les azotures et les amides.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action de l'ammoniaque sur la pyroxyline. Nouvelle réaction propre aux azotates, par M. Ern. GUIGNET.

Les travaux remarquables de M. Paul Thenard et de M. Schutzenberger nous ont appris que l'ammoniaque agit à une température élevée sur diverses matières neutres organiques en produisant des substances brunes fortement azotées.

J'ai observé un fait analogue pour la pyroxyline, avec cette différence que la réaction s'opère aisément à une température même inférieure à 100°, de sorte qu'il n'est pas nécessaire d'opérer dans un tube scellé.

Quand on fait bouillir de la pyroxyline avec un grand excès d'ammoniaque, la liqueur brunit fortement et la matière est complètement attaquée au bout de deux heures. On peut opérer dans un ballon, et condenser le gaz qui se dégage dans de l'eau ou de l'alcool (si l'on veut obtenir de l'alcool ammoniacal).

Ayant chassé toute l'ammoniaque par une ébullition prolongée, et rendu la liqueur un peu acide par l'addition d'une goutte d'acide acétique, j'ai obtenu une matière brune qui a été purifiée en la dissolvant à froid dans la soude caustique et la précipitant par l'acide acétique. Cette substance est amorphe, à peine soluble dans l'eau pure, soluble dans les acides et les alcalis. Elle contient une forte proportion d'azote.

La liqueur séparée de la matière brune est encore colorée en brun; mais par l'addition d'une petite quantité d'acétate neutre de plomb, la matière brune se sépare entièrement. Si l'on ajoute alors du sous-acétate de plomb, on obtient un abondant précipité blanc jaunâtre.

Ce précipité est formé en grande partie d'un azotate de plomb bibasique $\text{AzO}^5, 2\text{PbO}, \text{HO}$, déjà connu des chimistes, mais obtenu dans des circonstances toutes différentes.

J'ai, du reste, vérifié directement que le sous-acétate de plomb versé dans la dissolution d'un azotate y forme un abondant précipité blanc cailleboté, qui ressemble tout à fait au chlorure d'argent. Une liqueur qui contient un centième de nitre donne encore ce précipité caractéristique qu'il ne faut pas confondre avec celui que donne l'eau pure avec le sous-acétate de plomb au bout d'un temps suffisamment long et surtout sous l'influence de l'acide carbonique.

L'azotate bibasique ainsi formé est très-peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans l'eau bouillante et cristallise très-nettement par le refroidissement.

Il est d'ailleurs soluble à froid dans un excès de sous-acétate de plomb; y a sans doute formation d'un sel double.

Action de l'iode sur l'amidon, par M. FATHEN GUCHMAN.

L'action de l'iode sur l'amidon en solution dans l'eau donne naissance, comme chacun sait, à un composé bleu connu sous le nom d'iodure d'amidon.

Je viens de faire sur ce corps plusieurs expériences qui me paraissent jeter une certaine lumière sur sa constitution chimique.

Si l'on décolore l'iodure d'amidon sous l'influence d'une douce chaleur et qu'on y ajoute de l'alcool, il perd la faculté de se recolorer par le refroidissement, et il se forme un précipité blanc qui est peut-être de l'iodure d'amidon incolore. Du reste, l'amidon additionné d'alcool ne se colore pas par l'iode.

Si dans l'iodure décoloré on ajoute de l'éther il se recoloré immédiatement, mais la coloration n'est que passagère et l'iodure blanc donne un précipité bleu violet qui se dépose, et la liqueur reste incolore si l'iode n'était pas en excès.

Le chlorure de calcium et le sous-acétate de plomb précipitent l'iodure d'amidon, et le précipité est bleu; si on chauffe ce précipité avec de l'eau, il se décolore et se recoloré comme l'iodure soluble. Seulement l'action de la chaleur est plus lente à se produire ainsi et il souvent nécessaire d'employer de l'iodure soluble pour le recolorer. L'eau dans laquelle cet iodure a été décoloré ne se colore pas par le refroidissement et ne précipite pas par l'azotate d'argent ou un autre sel bien que l'iodure d'amidon. J'ai pu décolorer le précipité de l'eau et me propose de revenir sur ce fait pour le confirmer. L'iodure d'argent nous fournit des réactions curieuses et intéressantes.

L'iodure bleu est décoloré par l'azotate d'argent sans qu'il y ait formation de précipité. Il suffit d'une quantité très-faible d'azotate d'argent pour décolorer des quantités immenses d'iodure d'amidon. On sait déjà prouver que l'iodure d'amidon est une substance complexe, un mélange de plusieurs combinaisons. Lorsqu'on l'agit avec l'azotate d'argent, le trouble dans la liqueur et le trouble disparaît à mesure que l'iodure d'argent quand on y ajoute un peu d'eau. L'azotate d'argent en précipité est tellement peu abondant lorsqu'il se forme qu'il est presque attribué à la présence d'un excès d'iode. Si l'on ajoute à l'iodure décoloré l'azotate d'argent ou un autre sel, le précipité se recoloré immédiatement, et on forme un précipité blanc.

de chlorure d'argent dans la liqueur. Les chlorures donneraient un précipité de chlorure d'argent sans recolorer la liqueur.

L'action de l'iodure de potassium sur l'iodure d'amidon, est également très-intéressante : si l'on ajoute quelques cristaux d'iodure de potassium à une solution d'iodure d'amidon, la solution perd sa couleur bleue, et elle passe peu à peu à la couleur rouge du biiodure de potassium.

Si l'on verse de l'amidon dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium, la réaction est la même, la couleur ne change pas d'abord, mais bientôt elle devient verte, sans doute parce qu'il se forme un peu d'iodure d'amidon bleu. Il est probable que c'est l'influence de la quantité d'amidon ajouté qui produit cette double décomposition. Il est important pour toutes ces réactions d'opérer avec des solutions qui ne contiennent pas d'iode en excès.

Si l'on agite l'iodure d'amidon, sursaturé d'iode, avec l'alcool, il se forme un précipité bleu qui est de l'iodure d'amidon; et la liqueur retient l'excès d'iode.

Si l'on agite cette solution avec de l'éther, il se forme également un précipité d'une couleur plus foncée que le précédent.

De tous ces faits, il me paraît résulter que l'iodure d'amidon est réellement une combinaison ou un mélange de combinaisons; l'action de l'azotate d'argent fait immédiatement songer à l'action de ce même corps sur le chlorure, le bromure et l'iodure d'éthyle. Ceci nous conduit encore à rapprocher tous ces faits de la théorie de M. Berthelot sur la constitution et la polyatomicité des matières amylacées. Les deux iodures préparés ci-dessus et ceux qui existent probablement encore pourraient peut-être fournir une preuve de plus à l'appui de cette théorie.

Mais les phénomènes les plus curieux que présente l'iodure d'amidon sont ceux qui sont dus à l'action de la chaleur.

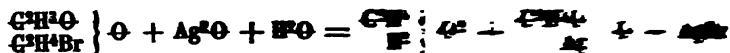
Mes expériences sur cette question sont encore incomplètes. Je dirai toutefois que je n'ai jamais pu constater la présence de l'iode libre ou à l'état d'acide iodhydrique dans la liqueur. Voici le seul fait bien constaté que je puis citer : l'alcool donne avec l'iodure décoloré à un degré de décoloration quelconque, un précipité blanc si l'on a opéré sur de l'iodure faible, jaune, si l'on a opéré sur de l'iodure sursaturé d'iode. Je pense que le précipité blanc n'est pas de l'iodure d'amidon, car l'acide azotique ne donne aucune réaction. Le précipité jaune est de l'iodure d'amidon. Il se colore en violet clair quand l'alcool s'est évaporé. Je reviendrai prochainement sur l'action de la chaleur.

Action du brome et de l'acide bromhydrique sur l'acétate d'éthyle.
par M. J. M. CHAPPEL.

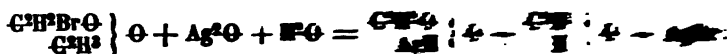
M. Wurtz m'a engagé à étudier l'action du brome sur l'acétate d'éthyle, principalement en vue d'obtenir un produit de substitution.



et d'examiner si, par l'action de l'oxyde d'argent et de l'eau, ce corps se dédoublerait en acide acétique et glycéril d'après l'équation



ou en acide glycolique et alcool d'après l'équation



c'est-à-dire pour savoir si c'est dans le radical acétylé ou dans le radical éthylo que le brome remplace une partie de l'hydrogène (1). Le chlore réagissant avec une grande facilité sur l'acétate d'éthyle et donnant des produits de substitution, il paraissait probable qu'en traitant une molécule de cet éther par 2 atomes de brome, on pourrait obtenir le produit cherché, bien qu'aucun composé chimique correspondant n'ait encore été isolé. Mais la réaction s'est passée d'une manière entièrement différente.

Le brome se dissout dans l'acétate d'éthyle avec développement de chaleur, et après le mélange des deux liquides on remarque une diminution de volume. Toutefois, à 15° le mélange se contracte et on peut abandonner le mélange à lui-même pendant quelques semaines, à la température constante et à la lumière diffuse du laboratoire, sans qu'il se produise une première réaction et sans qu'il se décompose au-dessus de 60 à 80°. Une solution aqueuse d'acétate d'éthyle se mélange et on sépare l'acétate d'éthyle pur.

Mais si on chauffe à 150°, dans un tube scellé, une molécule d'acétate d'éthyle et 2 atomes de brome se décomposent presque instantanément; à 170° la décomposition se fait plus vite, après 12 ou 20 heures. Il ne se dégage pas d'acide acétique, mais lorsqu'on ouvre le tube, et seulement une demi-heure après, on sent l'acide qu'on chauffe le contenu.

Lorsqu'on soumet le produit à la distillation, on obtient un produit

(1) M. Malaguti a déjà examiné à ce point de vue l'action du brome sur l'acide acétique, et a obtenu un produit de substitution nouveau.

vers 46°; la température s'élève ensuite rapidement au-dessus de 200°, et dans cet intervalle il ne distille qu'une très-petite portion d'un liquide acide.

La première partie, lavée avec une solution alcaline et desséchée sur la potasse fondue, distille de 38°,5 à 39° et possède toutes les propriétés du bromure d'éthyle.

Son analyse a donné :

C = 22,66	Théorie.
H = 4,55	22,02
	4,59

La portion recueillie de 45 à 200° consistait principalement en acides acétique et bromacétique. Étendue d'eau, elle dépose une petite quantité de bromure d'éthyle et quelques gouttes d'un autre produit bromé qu'on n'a pas pu extraire en proportion assez notable pour qu'il fût possible d'en déterminer la nature.

La portion passant au-dessus de 200° se solidifie en entier, ou du moins en grande partie, par le refroidissement. Le produit cristallisé, broyé dans un mortier avec une petite quantité d'eau, exprimé entre des doubles de papier joseph et chauffé à 180° dans un courant d'acide carbonique sec, présente les propriétés de l'acide bromacétique.

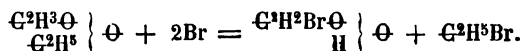
Son point de solidification est voisin de 46°.

Un dosage de brome a donné :

Br	57,60	Théorie.
		57,55.

La partie des produits bouillant au-dessus de 200° qui ne se solidifie pas est probablement un mélange d'acides bromacétique et bibromacétique. La teneur en brome est 67 %. L'acide bibromacétique contient 73,4 %. La proportion de ce dernier acide produite dans la réaction était relativement très-faible.

Ces faits démontrent que l'acétate d'éthyle ne fournit pas de produit de substitution du brome, mais se décompose d'après l'équation



Lorsqu'on emploie plus de 2 atomes de brome, la seule différence consiste dans la formation des produits résultant de l'action du brome sur l'acide bromacétique et sur le bromure d'éthyle.

Dans la pensée que la production de l'acide acétique signalé plus haut pouvait dépendre de celle de l'acide bibromacétique et de l'acide bromhydrique qui en résulte (l'acide bromhydrique décomposant ensuite une partie de l'éther acétique en acide acétique et bromure d'éthyle), j'ai voulu vérifier cette supposition par une expérience directe.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

L'acétate d'éthyle absorbe, à la température ordinaire, demie son poids d'acide bromhydrique (plus d'un équivalent abandonne ensuite presque totalement lorsqu'on le chauffe).

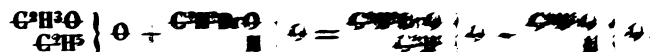
Lorsque la solution saturée est chauffée pendant un quart d'heure dans un tube scellé, l'éther acétique subit une décomposition complète. Le contenu du tube se sépare en deux couches dont la supérieure est formée de bromure d'éthyle et l'inférieure d'acide acétique contenant beaucoup d'acide bromhydrique en dissolution et devenu ainsi plus dense que le bromure d'éthyle.

Une autre réaction celle de l'acide bromacétique sur l'acétate d'éthyle, pouvait avoir mis en évidence de l'acide acétique. Les deux corps ayant été mélangés dans la proportion de leurs équivalents, on les a chauffés pendant 3 heures à 100°. On a recueilli d'abord environ 10% de l'éther employé. La partie distillant de 100 à 110° fournissait un liquide insoluble, qui, lavé avec une solution de calcium, commençait à passer d'abord une petite quantité s'élève ensuite rapidement, entre 156 et 158°. Le point de congélation est de 159°. Le produit en question est probablement des traces d'acétate d'éthyle; c'est ce que confirme son analyse, qui a donné des nombres un peu trop forts pour le carbone et pour l'hydrogène :

	Théor.	Trouv.
C =	29,36	28,56
H =	4,44	4,51

La solution aqueuse a donné de l'acétate de plomb lorsqu'on l'a neutralisée par le carbonate de plomb.

La décomposition partielle qui s'est produite dans ces circonstances est exprimée par l'équation



Cette réaction, quoique possible, ne joue probablement aucun rôle dans l'action du brome sur l'acétate d'éthyle, car on n'a pas trouvé d'éther bromacétique dans les produits formés.

La décomposition de l'acétate d'éthyle par le brome et par l'acide bromhydrique répond exactement à celle de l'acide acétique anhydre étudié par M. Gai. Le parallélisme prouve une fois de plus l'analogie qui existe entre les éthers et les acides anhydres.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le phénomène de la dissociation de l'eau,
par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

Lorsqu'on fait passer dans un tube de terre poreuse un courant, même assez rapide, d'hydrogène et qu'on recueille les gaz, on obtient, au lieu d'hydrogène, de l'air pur.

Ainsi l'hydrogène se disperse dans l'atmosphère, et l'air est absorbé en vertu de l'endosmose et malgré la pression de quelques centimètres d'eau ou de mercure.

Si l'on introduit ce tube poreux dans un tube plus court de porcelaine vernie et imperméable, en fermant les deux extrémités du tube de porcelaine par un bouchon percé qui laisse passer le tube de terre, et si l'on fait arriver, par le moyen de tubes convenables, un courant d'acide carbonique assez rapide dans l'espace annulaire, et un courant ménagé d'hydrogène dans le tube poreux, on pourra enflammer de l'hydrogène à l'extrémité du tube extérieur, et l'on obtiendra de l'acide carbonique presque pur à l'extrémité du tube intérieur.

Ainsi, en vertu de l'endosmose, les deux gaz ont changé de lieu en traversant chacun dans une direction opposée la cloison poreuse qui les séparait.

Si l'on porte cet appareil dans un fourneau alimenté avec des charbons très-denses, dans lequel on produit une température de 1100 à 1300°, on peut obtenir le phénomène de la décomposition de l'eau par la chaleur seule, nommé par l'auteur *dissociation*.

On fait arriver de la vapeur d'eau dans le tube intérieur et de l'acide carbonique dans l'espace annulaire, et on reçoit les gaz réunis dans de l'eau contenant de la potasse, pour arrêter l'acide carbonique.

Lorsque le fourneau est en activité, on recueille un mélange gazeux fortement explosif et composé des éléments de l'eau, hydrogène et oxygène.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 195.

Ainsi une partie de la vapeur d'eau est décomposée dans le tube poreux. L'hydrogène, appelé par l'acide carbonique du tube extérieur, a traversé la paroi perméable et s'est séparé, par l'action d'un simple filtre, de l'oxygène resté dans le tube intérieur. Une quantité considérable d'acide carbonique y a été appelée par contre et s'y est mêlée avec l'oxygène. L'auteur a obtenu environ 1 centimètre cube de gaz tonnant par gramme d'eau.

En réalité les choses ne se passent cependant pas aussi simplement qu'on vient de le dire.

D'abord, toutes les fois que de l'hydrogène se trouve, à cette température, au contact de l'acide carbonique, il y a formation d'eau et d'oxyde de carbone.

En outre, malgré les précautions prises pour fermer un appareil aussi délicat, il est impossible de ne pas perdre un peu d'hydrogène. Aussi l'oxygène est-il toujours en excès.

Enfin l'eau et l'acide carbonique amènent un peu d'air et par suite un peu d'azote.

Voici l'analyse de ce gaz :

	I.	II.
Oxygène	55,7	48,6
Hydrogène	24,3	13,1
Oxyde de carbone	0,0	25,3
Azote	20,0	13,0
	100,0	100,0

L'acide carbonique détermine la séparation des gaz par ~~endosmose~~ mais il peut agir mécaniquement : c'est ce que l'auteur a toujours recherché en ce moment. Ce qu'il peut affirmer, c'est que l'eau seule, chauffée dans un tube de platine, à une température voisine de la fusion du métal, s'est reconstituée entièrement à sa source ou ne s'est pas décomposée en quantité sensible.

L'auteur entre ensuite dans d'assez longs détails sur l'explication de ces faits et termine ainsi :

« Si vous chauffez à une haute température de la vapeur d'eau dans l'appareil précédent, vous produirez un effet analogue à celui qu'on obtient quand on expose un liquide volatil à un courant de gaz : un vase plein d'eau dans un courant d'air sec. Dans cette expérience, l'acide carbonique emporte en même temps que le tube poreux de la vapeur, les quantités d'oxygène et d'hydrogène que la réaction de décomposition de la vapeur d'eau à cette température permet de produire à cet instant : de là, production d'un mélange décoloré. »

Note sur les dépôts des chambres de plomb dans les fabriques d'acide sulfurique, par M. Fréd. KUHLMANN (1).

M. Böttger, de Francfort, n'a pas trouvé de thallium dans les dépôts des chambres de plomb d'un grand nombre de fabriques d'Allemagne.

Ces résultats négatifs s'expliquent, suivant M. Kuhlmann, par cette circonstance que le thallium entraîné lors de la combustion des pyrites, vient se confondre avec le sulfate de plomb qui recouvre le fond des chambres, et est constamment entraîné en dissolution par l'acide au fur et à mesure de sa condensation.

L'existence du thallium en quantité notable dans les dépôts des fabriques de M. Kuhlmann tient à la disposition des appareils.

L'acide sulfurique obtenu par la combustion des pyrites présente l'inconvénient grave de contenir souvent une proportion très-notable d'arsenic. Pour écarter cette cause d'impureté, M. Kuhlmann a disposé en tête des chambres une caisse supplémentaire assez spacieuse où les gaz de la combustion des pyrites se refroidissent et déposent les matières facilement condensables. Après quelques mois d'une combustion d'environ 3,000 kilogrammes de pyrites par jour, il s'y rencontre des masses relativement considérables d'acide arsénieux, de sélénium, et c'est dans ces dépôts que M. Lamy a trouvé le thallium.

Étude sur l'acier, par M. CARON (2).

Karsten avait remarqué qu'en attaquant l'acier *non trempé* par les acides, on obtient comme résidu une matière graphiteuse qui n'apparaît pas lorsqu'on substitue l'acier *trempe* à l'acier *non trempé*. Cette matière était, selon lui, un carbure défini FeC^6 .

Berthier avait annoncé également dans l'acier fondu la présence d'un autre carbure CH.

L'auteur conclut d'un grand nombre d'analyses d'aciers que ces prétendus carbures ne sont probablement que des mélanges variables de charbon et de métal dans lesquels ce dernier se trouve protégé mécaniquement par le charbon contre l'action dissolvante de l'acide.

Il a opéré sur l'acier à trois états différents : 1° sur de l'acier tel qu'il sort des caisses de cémentation ; 2° sur le même acier soumis à un martelage prolongé ; 3° sur le même soumis à l'action de la trempe.

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 171.

(2) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 43.

CHIMIE MINÉRALE.

Si l'on traite 500 grammes de ces trois sortes d'acier chlorhydrique concentré, on voit que la quantité de matière graphiteuse est loin d'être la même, et qu'elle est sensiblement la même dans le vase qui contenait l'acier trempé.

La quantité de matière graphiteuse est la suivante :

Acier ordinaire, pour 100 grammes de métal	1 ^{re} ,624 (A)
Acier martelé,	1,243 (B)
Acier trempé,	0,240 (C)

Ces résidus contiennent :

	(A)	(B)	(C)
Carbone	0,825	0,560	traces
Fer	0,557	0,445	traces
Silice	0,242	0,238	0,240
	1,624	1,243	0,240

Ainsi l'effet produit d'une trempe complète par la trempe est réalisé partiellement par le martelage, et les qualités de l'acier semblent croître en même temps que la proportion de carbone intimement combiné avec le fer.

L'auteur a reconnu aussi que le corroyage, qui bonifie l'acier, diminue également la proportion de charbon que les acides en séparent, que les aciers laminés laissent plus de graphite que les aciers martelés, que les effets de la chaleur sont sensiblement inverses de ceux que produisent le martelage et la trempe, et que les aciers recuits ne reprennent leurs qualités primitives ainsi que leurs propriétés chimiques, à l'égard des acides, qu'après le martelage et la trempe.

La fonte blanchie présente la même variation, mais plus prononcée, entre les quantités de carbone libre et la durée du recuit. Quelle que soit la durée du recuit, il reste toujours un peu de carbone combiné (1).

L'auteur, pour expliquer le phénomène de la trempe, démontre ensuite qu'en refroidissant brusquement un morceau d'acier, on soumet en réalité ce métal à une compression presque instantanée qui a la plus grande analogie avec l'effet du marteau.

Si l'on chauffe rapidement une barre d'acier supérieur à la température nécessaire pour obtenir une bonne trempe, et qu'on la plonge immédiatement dans l'eau froide, on remarque que la barre se dilate par la chaleur de 20 centimètres cubes à 21^{re},557, et son volume revient par la trempe à 20^{re},351. La trempe rapproche donc brusquement les molécules les unes des autres, comme le ferait le choc d'un mar-

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 211.

teau agissant en même temps dans tous les sens, et c'est ce choc qui produit la combinaison entre le fer et le carbone.

La combinaison du fer avec le charbon ordinaire peut en effet s'obtenir directement par le choc. Une barre de fer portée au rouge vif est martelée rapidement sur une enclume recouverte de charbon finement pulvérisé; lorsque cette barre s'est refroidie jusqu'au rouge sombre, on la trempe dans l'eau froide. On reconnaît alors que dans certaines places le fer s'est transformé partiellement en acier. Le même fer, placé dans les mêmes conditions, mais refroidi sans être martelé, n'offre pas traces d'aciération.

Le martelage ne produit qu'une combinaison incomplète, parce que le choc n'agit que dans un sens seulement et parce qu'il en résulte de la chaleur qui tend à détruire la combinaison obtenue.

Des effets de la trempe. Il résulte d'un grand nombre d'expériences de l'auteur : 1° que sous l'influence de la trempe, l'acier en barre diminue dans sa longueur mais augmente en largeur et en hauteur dans des proportions telles que sa densité devient moindre; 2° que l'acier rond obtenu en partie au marteau et ensuite étiré au banc, comme on le fait d'ordinaire, change à peine de longueur; 3° que l'acier laminé, pris soit en long, soit en travers des feuilles de tôle, augmente de longueur; 4° que la densité diminue dans tous les cas de la même façon; 5° que plus le refroidissement est brusque, plus la force vive correspondante (qui représente le choc) est considérable, et plus l'acier prend de dureté, d'aigreur, de retrait ou d'augmentation; et 6° que la dureté, l'aigreur, ainsi que les autres effets de la trempe, semblent toujours être inversement proportionnels au carré de la durée du refroidissement du métal.

En résumé on peut assimiler l'effet de la trempe à l'effet produit par le choc d'un marteau sur le métal porté au rouge.

Sur les combinaisons du tungstène, par M. V. FORCHER (1).

En commençant l'auteur reconnaît que plusieurs de ses résultats ne sont que la confirmation des travaux de M. Riche puis de M. Scheibler sur le tungstène.

L'acide tungstique pur a été préparé soit avec un acide tungstique brut renfermant de la chaux, par dissolution dans l'ammoniaque et calcination du sel ammoniacal, soit avec le wolfram en poudre fine,

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLV. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 227. 1862. N° 12.

CHIMIE MINÉRALE.

par digestion avec l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique et par lavage à l'eau de l'hydrate tungstique obtenu. On jette le wolfram en poudre fine dans du carbonate de soude qu'il se produit encore une effervescence, maintenant pendant 2 heures encore, faisant cristalliser le tungstate de soude composant par un acide et lavant le précipité, on obtient un produit qui renferme encore une petite quantité de soude.

L'acide tungstique a pu être réduit à l'état métallique par un courant d'hydrogène dans un tube de verre. La réduction était complète, car en réoxydant le métal, l'augmentation de poids a été celle qu'exigeait la théorie.

L'étude des chlorures de tungstène a conduit l'auteur à admettre l'existence de deux chlorures et de deux oxychlorures.

Le chlorure $WoCl^3$ se forme principalement lorsqu'on brûle le tungstène métallique dans le chlore parfaitement sec; il prend naissance en quantité moindre lorsqu'on chauffe le sulfure de tungstène WoS^2 dans le chlore. On peut lui enlever par sublimation les autres chlorures qu'il peut renfermer; il ne fond qu'à 180° . Pur, il se présente en écailles d'un beau violet ou, lorsqu'il a été fondu, en croûtes grises, à reflet métallique, adhérentes au verre. Par une sublimation très-lente on a réussi à l'obtenir en aiguilles d'un noir violacé métallique.

Au contact de l'air il se transforme en oxychlorure $WoCl^2O$ floconneux d'un rouge vermillon; à l'air humide, il donne l'hydrate tungstique $Wo^3,2HO$. Avec l'alcool il fournit de l'oxyde bleu de tungstène et du chlorure d'éthyle.

Le chlorure $WoCl^2, WoCl^3$ décrit par M. Malaguti se produit en grande quantité, mélangé au chlorure précédent, dans les réactions qui fournissent ce dernier. On l'obtient également, en faisant passer du chlore à une douce chaleur sur l'azoture de tungstène de M. Wöhler, ou bien sur un mélange d'acide tungstique et de charbon précédé par une colonne de charbon. La couleur de ce chlorure est le rouge plus ou moins foncé suivant son état de division. Il cristallise en fines aiguilles réunies en flocons ou en prismes brillants longs et minces. Il fond en gouttelettes d'un rouge foncé, et sa vapeur ressemble à celle de l'acide hypoazotique. L'air humide le transforme aussi en $Wo^3,2HO$. Les alcalis le dissolvent avec un léger dégagement d'hydrogène et avec une coloration plus ou moins passagère de la liqueur en bleu.

L'oxychlorure $WoCl^2O$ a été longtemps pris pour un chlorure inférieur $WoCl^2$. Il se produit, lorsqu'on chauffe brusquement au-dessus

de 140°, l'oxychlorure WoClO^3 ou $\text{WoCl}^3, 2\text{WoO}^3$. Il prend d'ailleurs toujours naissance dans la préparation de ce dernier composé.

Ses cristaux sont des aiguilles brillantes d'un rouge de vermillon, qui sont d'ordinaire rayonnées ou entre-croisées. C'est le plus fusible des composés chlorés du tungstène. Sa vapeur est d'un rouge orangé et se condense immédiatement en cristaux.

L'oxychlorure WoClO^3 est facile à obtenir; il se produit par l'action du chlore sur l'oxyde de tungstène WoO^2 ou sur un mélange d'acide tungstique et de charbon. Sa couleur varie du jaune citron au jaune d'or foncé. Il se présente d'ordinaire en écailles brillantes qui fondent, en émettant des vapeurs jaunes, vers 266°. L'air humide le transforme lentement en acide tungstique $\text{Wo}^3, 2\text{HO}$.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir un chlorure WoCl^2 par la réduction du chlorure WoCl^3 à l'aide de l'hydrogène à 180 — 190°. Il s'est formé du chlorure $\text{WoCl}^3, \text{WoCl}^2$ et du tungstène métallique. Il n'a pas obtenu un meilleur résultat en chauffant du tungstène métallique avec du protochlorure de mercure au bain d'huile.

L'analyse de l'acide tungstique provenant de la décomposition à l'air de toutes les combinaisons précédentes, et celle de l'acide séparé à froid du wolfram par les acides, ont prouvé que c'était toujours l'hydrate $\text{Wo}^3, 2\text{HO}$. Lorsqu'on précipite un tungstate à chaud par un acide, c'est l'hydrate Wo^3, HO qui se dépose.

Le sel de soude obtenu par la fusion du wolfram avec le carbonate de soude renferme $\text{NaO}, \text{Wo}^3 + 2\text{HO}$. Ce sel, traité, comme l'a indiqué M. Riche, par un courant d'acide carbonique, ou additionné d'acide tungstique, a déposé des prismes obliques dissymétriques d'un vil éclat renfermant $5\text{WoO}^3, 2\text{NaO} + 12\text{HO}$.

En dissolvant de l'hydrate tungstique dans une solution de carbonate de soude tant qu'il se produit une effervescence, on obtient un autre sel cristallisant en petits rhomboèdres et qui a déjà été signalé par M. Lotz (1). L'auteur lui attribue la formule



ne différant de celle de M. Lotz que par HO en plus.

Le tungstate de soude fondu dissout une quantité équivalente d'acide tungstique et se prend par le refroidissement en une masse cristalline qui renferme dans son intérieur des cavités où l'on reconnaît des aiguilles brunâtres de la combinaison $\text{NaO}, 2\text{WoO}^3$.

M. Forcher a encore préparé le métatungstate de soude octaédrique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. XCI.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

par le procédé de M. Margueritte. L'analyse lui a fourni s'accordant avec la formule $\text{NaO}, 4\text{WO}_3 + 10\text{HO}$. Il a obtenu tungstate d'ammoniaque, également en octaèdres, en faisant pendant plusieurs jours, ainsi que l'a indiqué M. Riche, de l'ammoniaque ordinaire en lamelles cristallines. L'addition d'ammoniaque transforme de nouveau la plus grande partie du tungstate en tungstate ordinaire.

L'acide métatungstique libre a été obtenu en décomposant le métatungstate de plomb, en suspension dans l'eau, par l'hydrogène sulfuré.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la composition des minéraux nichifères,
par M. ROSE (1).

Samaraskite. Ce minéral n'a été découvert jusqu'ici que dans le mont Ilmène, près de Miask (Oural). Il n'a pas été altéré par les influences atmosphériques, comme le sont les columbités, et présente une densité constante de 5,6 à 5,7, sans l'altérer en apparence, diminue sa densité jusqu'à 3,4 ou 3,37; ce changement est accompagné d'un phénomène d'incandescence. La samarskite contient de l'acide hyponiobique, de très-petites quantités d'acide tungstique et d'acide stannique, et près de 20 0/0 de sesquioxyde d'urane, qui, d'après M. Rose, remplace une partie de l'acide hyponiobique. Les bases sont les protoxydes de fer et de manganèse et une quantité notable d'yttria. L'oxygène des bases, en y comprenant celui de l'yttria, est le tiers de celui de l'acide hyponiobique et de l'oxyde d'urane réunis.

Ces deux derniers composés présentent la même composition atomique.

La *fergusonite* du Groënland renferme, outre l'acide hyponiobique, dont la présence y a été constatée par M. Weber, de faibles proportions d'oxyde d'urane, d'acide zirconique (zircone), d'acide stannique, combiné avec de l'yttria, de protoxyde de cérium et une proportion encore plus faible de protoxyde de fer.

M. A. E. Nordenskjöld a signalé récemment l'existence de la fergusonite à Ytterby (Suède) accompagnant les yttrotalites. C'est le pre-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVI, p. 24. 1862. N° 9. — *Monatsberichte der Königlichlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. Mars 1862.

mier minéral niobifère dont on ait signalé la présence en Suède. La variété d'Ytterby ne renferme pas de zircon. Sa densité est moindre que celle de la fergusonite du Groenland; en effet, cette dernière a pour densité 5,61, et la première 4,89.

Tyrite. Cette substance avait été considérée comme identique avec la fergusonite; mais M. Potyka a fait voir qu'elle est formée essentiellement d'acide hyponiobique combiné avec l'yttria et la potasse. Elle contient, en outre, de petites quantités de zircon, d'acide tungstique, d'acide stannique, de protoxyde d'urane et de cérium, de chaux, et des traces de plomb, de cuivre, de fer et de magnésie. Par la distillation, elle donne un peu d'eau renfermant de l'hydrogène sulfuré et du soufre en suspension.

M. H. Rose admet que le rapport de l'oxygène de l'acide hyponiobique et des autres composés oxygénés ayant même formule atomique à l'oxygène des bases, est :

Dans les colombites	:: 3 : 1
Dans la samarskite	:: 3 : 1
Dans la fergusonite	:: 3 : 2
Dans la tyrite	:: 3 : 3

**Sur la cancrinite et la bergmanite de Brévig, en Norvège,
par MM. SCHEMANN et F. PISANI (1).**

La cancrinite est d'un blanc tirant sur le jaune. L'éclat est un peu gras. Le clivage est triple, très-net, parallèlement aux faces d'un prisme hexagonal. La dureté est 6; la densité 2,404.

Avec l'acide chlorhydrique concentré, il y a effervescence et formation d'une belle gelée; l'acide étendu la dissout.

Elle est également attaquable par les acides faibles, tels que l'acide acétique et l'acide oxalique. Elle a donné à l'analyse :

Silice	41,52	Dosage sur un autre échantillon de la chaux et de l'acide carbonique.
Alumine	28,09	
Soude	17,15	
Chaux	4,11	
Acide carbonique	3,60	
Eau	6,60	
	101,07	

La bergmanite n'est qu'une épigénie de la cancrinite. En effet, la cancrinite perd peu à peu sa transparence et prend une texture fibreuse. Tout clivage a disparu et la matière se dissout dans les acides

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 884.

CHIMIE ANALYTIQUE.

étendus, sans effervescence et laissant un résidu de 5,7 qui diaspore.

L'analyse de ces deux matières montre le passage de

	SiO ₂ .	Al ₂ O ₃ .	NaO.	CaO.
Cancrinite	41,52	28,09	17,15	1,11
Bergmanite	43,80	31,00	13,70	1,70
Substances disparues	"	"	3,45	2,41

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'analyse spec

M. BOETTGER (3).

Le sélénium et le séléniure quel on remarque, depuis le nombre de raies obscures équ

seure donnent un spectre d au violet extrême, un grand

Le gaz de l'éclairage, après du chloroforme, brûle avec un reil spectrométrique, offre di sont 2 raies très-voisines d'un prises entre les raies D et b de Fraunhofer et 1 large raie bleue située entre les raies F et G.

passage dans un flacon renferme verte qui, analysée p raies dont les plus caracteu foncé, 3 larges raies vertes

Le spectre du bore présente 3 ou 4 raies vertes, très-larges; celui du protochlorure de manganèse, 4 raies vertes analogues aux précédentes et accompagnées d'une très-large raie orangée; celui du chlorure de bismuth, un grand nombre de raies brillantes, rouges et bleues, qui disparaissent rapidement; celui du chlorure de plomb offre beaucoup de raies distribuées sur toute son étendue.

Le spath fluor montre les raies vertes caractéristiques du calcium et en même temps une raie d'un bleu clair que l'auteur attribue au fluor, mais qui pourrait bien aussi appartenir au fluorure de calcium. En présence de la soude, cette raie bleue du fluor ne prend pas naissance.

L'auteur cite encore comme très-beaux les spectres du cyanogène et celui du chlorure de césaire.

A la suite de ce travail, M. Erdmann ajoute deux observations: la première est relative à une raie bleue de la chaux qui est située très-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 302. 1902. N° 6.

près de la raie β du rubidium, et qui, n'étant pas figurée sur les premiers tableaux publiés par MM. Bunsen et Kirchhoff, a déjà induit en erreur plus d'un chimiste.

En second lieu M. Erdmann fait remarquer que M. Gladstone a indiqué comme moyen de reconnaître le *didyme* deux raies noires qui sont situées l'une dans le voisinage de la raie D, l'autre entre les raies E et b de Fraunhofer, et que l'on aperçoit lorsqu'on interpose une solution étendue de didyme entre la source de lumière et le prisme. Si la solution de didyme a une épaisseur de 8 ou 10 centimètres, on voit dans l'appareil spectrométrique au moins 7 raies noires de diverses largeurs. Les plus remarquables sont une raie placée à côté de la raie jaune du sodium, et une autre située au delà de la raie bleue du strontium.

Sur la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement,
par M. Ch. L. BLOXAM (1).

L'auteur propose, pour la recherche de l'arsenic, la méthode électrolytique, déjà indiquée par M. Gaultier de Claubry. Il s'est assuré qu'en faisant passer dans une liqueur arsenicale le courant d'une pile de Grove de cinq éléments, et en traitant l'hydrogène qui se dégage au pôle négatif, comme dans l'appareil de Marsh, on reconnaît que ce gaz est mélangé d'hydrogène arsénié, au moins lorsque certaines conditions sont remplies.

On fait l'opération dans un tube en U, dont l'une des branches, celle qui reçoit le pôle négatif de la pile, est fermée avec un bouchon traversé par un tube à gaz et par un tube à entonnoir. Tout l'appareil est plongé dans l'eau, pour éviter l'élévation de la température.

L'addition de diverses substances organiques, telles que le pain, le lait, l'albumine, etc., n'empêchent pas le dégagement d'hydrogène arsénié.

Lorsque le mélange a été traité par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, on n'obtient rien, à moins d'avoir d'abord réduit l'acide arsénique par l'acide sulfureux.

Si la liqueur contient un trop grand excès d'acide chlorhydrique, on n'obtient pas de miroir, dans le tube porté au rouge, mais un sublimé cristallin d'acide arsénieux. Ce phénomène est produit par la diffusion du chlore dégagé au pôle positif; le chlore vient se combiner

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVI, p. 44. 1862. N° 9. — *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. XIII, p. 12 et 338.

CHIMIE ANALYTIQUE.

à l'arsenic, et ce dernier se dégage à l'état de chlorure, qui est déposé au rouge et donne de l'acide arsénieux en présence de l'hydrogène humide.

L'antimoine donne également un anneau miroitant lorsqu'il est en quantité considérable; dans le cas contraire, il ne produit qu'un sublimé blanc. L'électrode négative se recouvre d'un dépôt noir d'antimoine.

La formation de l'anneau d'arsenic est empêchée par la présence du bichlorure de mercure.

Lorsque la liqueur a été traitée par l'acide sulfureux pour réduire l'acide arsénique, il se forme, par l'électrolyse, de l'hydrogène sulfuré en même temps que de l'hydrogène arsénié et dans le tube chauffé il se dépose du sulfure d'arsenic, et seulement ensuite de l'arsenic métallique. Dans ce cas, la présence du bichlorure de mercure ne peut plus exercer d'influence fâcheuse; il en est de même de l'antimoine, ces deux métaux étant précipités à l'état de sulfures.

En résumé, la matière suspecte doit être traitée d'abord par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, puis à froid par l'hydrogène sulfuré, et introduite ensuite dans le tube en U. L'acide sulfurique, et en général les autres acides, doivent avoir été soumis à un essai préalable.

Les autres métaux toxiques peuvent être recherchés dans la liqueur après l'opération.

Sur le dosage du carbone dans la fonte et les matières carburées en général par l'emploi de l'acide chromique et de l'acide sulfurique, par M. O. ULLGREN (1).

L'auteur a employé la méthode indiquée dès 1848 par les frères Rogers, qui consiste à oxyder la substance carburée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse; le graphite lui-même est entièrement oxydé. Cette méthode, adoptée depuis par M. Brunner, présente néanmoins un inconvénient, celui de ne pas indiquer la fin de l'opération, car il se dépose dans le cours de celle-ci un sel double de chrome, anhydre, presque insoluble dans l'eau et les acides et qui encroûte la matière à analyser. L'auteur obvie à cet inconvénient en substituant l'acide chromique au bichromate de potasse. Il décrit avec détails l'appareil qui lui sert pour ces déterminations, et qui consiste essentiellement en un ballon dans lequel se passe la réaction et qu'on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 50. [Nouv. sér., t. XI VIII,] Octobre 1862.

peut chauffer au bain-marie, et en tubes absorbants que l'on pèse pour déterminer l'acide carbonique. Pour l'analyse des fontes, il est bon de dissoudre d'abord le fer par du sulfate de cuivre afin que l'oxydation du carbone soit plus facile.

L'auteur recommande d'employer 16,6 parties d'acide chromique pour une de substance, et 1^{cc},5 d'acide sulfurique par gramme d'acide chromique. Le degré de concentration de l'acide sulfurique qui convient le mieux s'obtient en ajoutant 2 centimètres cubes d'eau à 3 ou 4 centimètres cubes d'acide monohydraté:

Si la substance à analyser est chlorée, bromée ou iodée, il suffit de placer entre le ballon de l'appareil et les tubes absorbants une petite colonne de cuivre ou d'argent pour absorber le chlore, le brome ou l'iode.

Sur le dosage de l'azote dans les fontes, par M. ULLMANN (1).

Il résulte des derniers travaux de MM. Frémy, Boussingault, Bouis et d'autres chimistes, que l'azote se trouve à deux états différents dans la fonte, le fer et l'acier. L'une des parties se transforme en ammoniacque lorsqu'on dissout la fonte dans l'acide chlorhydrique; l'autre reste combinée à la masse charbonneuse.

Détermination de l'azote qui se transforme en ammoniacque. Un premier fait constaté par l'auteur, c'est qu'une portion de l'ammoniacque formée est entraînée avec les gaz dégagés; il faut donc en tenir compte et faire barboter les gaz dans de l'acide chlorhydrique pur. Le dosage de l'ammoniacque se fait en traitant d'abord par la chaux, puis en opérant par les méthodes ordinaires de titrage. On évite le dégagement d'ammoniacque en traitant la fonte par du chlorure cuivrique, qui a l'avantage de réunir la totalité de l'ammoniacque formée dans une même liqueur.

Détermination de l'azote contenu dans un résidu graphitoïde provenant de l'attaque de la fonte par l'acide chlorhydrique. M. Boussingault emploie pour ce dosage la chaux sodée suivant la méthode ordinaire. L'auteur n'a pas obtenu de résultats satisfaisants avec ce procédé; il préfère opérer une combustion complète de la masse charbonneuse et doser directement l'azote en volume. Au lieu d'oxyde de cuivre il emploie du sulfate mercurique. Il place une colonne de ponce imbibée de bichromate de potasse pour absorber l'acide sulfureux; l'oxygène et l'a-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIV, p. 70. [Nouv. série, T. XLVIII.] Octobre 1862.

CHIMIE ORGANIQUE.

cide carbonique qui passent dans le tube gradué peuvent être séparés par de l'acide pyrogallique et la potasse.

L'épreuve de cette méthode a été faite sur une fonte lysée par le chlorure de cuivre, avait donné 4,86 % de carbone en moyenne des résultats obtenus par l'acide chromique s'élève à 4,332 %. La quantité d'azote contenue dans le résidu solide était 0,605 % en moyenne de la fonte employée; l'azote à l'état d'ammoniaque, s'est trouvé 0,103 %; d'où azote total 0,708 %.

On voit pourquoi le carbone trouvé par la méthode du cuivre est plus forte que celle trouvée par l'acide chromique; qu'on pèse une partie de l'azote comme du carbone; en effet, en additionnant le carbone trouvé par l'acide chromique et l'azote, on trouve 4,937, nombre qui se rapproche beaucoup de 4,86 de carbone trouvé par la méthode du chlorure de cuivre.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les produits de la distillation d'un schiste bitumineux,
par M. Ch. HANBORDT (1).

Le schiste à posidonies du lias existe en grande abondance près de Reutlingen, dans le Wurtemberg; il est très-fendillé, riche en fossiles et renferme beaucoup de pyrite. Depuis longtemps on a remarqué qu'il était très-chargé de matières organiques; mais c'est seulement dans ces derniers temps qu'on a commencé à l'exploiter et à le distiller.

La composition de ce schiste est la suivante :

Al ² O ³	6,848
Fe ² O ³	7,294
CaO	16,224
MgO	9,357
NaO et KO	5,750
SiO ²	27,025
SO ³	6,869
CO ²	14,887
C	10,570
H	2,200
PO ⁵	0,540
Total	99,164

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 14. [Nouv. sér., t. XLVII.] Octobre 1862.

Soumis à la distillation, ce schiste fournit d'abord de l'eau, puis des gaz combustibles, puis une huile fétide et enfin un peu d'ammoniaque. L'huile a été soumise à des distillations fractionnées. Les premières gouttes ont commencé à distiller à 100°, mais l'ébullition n'a eu lieu qu'à 140°; on a recueilli les produits de 5 en 5 degrés jusqu'à 220°, température à laquelle ils étaient fortement colorés. Les différentes portions soumises à l'analyse ont donné de 86,60 à 88,29 de carbone et de 11,66 à 13,21 d'hydrogène.

Les densités de vapeur et les formules qui s'en déduisent sont les suivantes :

Point d'ébullition.	Densité de vapeur.		
150°	3,094	}	C ¹³ H ¹¹
160°	3,325		C ¹⁴ H ¹²
170°	3,356		C ¹⁵ H ¹³
180°	3,651		

La formule générale de ces hydrocarbures est d'après cela CⁿHⁿ⁻²; leur poids spécifique croît depuis 0,807, pour celui qui bout à 160°, jusqu'à 0,820 pour celui qui passe à 210°. L'hydrocarbure dominant est celui qui distille de 160 à 170°. L'acide azotique l'attaque vivement; si l'on cherche à distiller le composé nitré qui a pris naissance, il se produit à 100° une réaction brusque qui élève la température à 200°, tandis qu'il passe une huile empyreumatique. Le dérivé nitré a fourni des bases avec les agents réducteurs, mais en quantité trop faible pour qu'il ait été possible de les étudier.

Note sur le chlorobenzol, par M. A. CAHOIRS (1).

Lorsqu'on chauffe à 100°, dans des tubes scellés, un mélange de chlorobenzol et d'une solution alcoolique de potasse, il se produit une réaction rapide, et l'on voit bientôt se déposer du chlorure de potassium, dont la proportion n'augmente plus après quelques heures d'expérience.

On ouvre les tubes, on sépare la liqueur alcoolique et on la distille au bain-marie. Le résidu, repris par l'eau, fournit une huile pesante, qui, lavée, séchée et rectifiée, distille presque en entier entre 180 et 184°.

Le liquide est de l'essence d'amandes amères.

L'auteur en a fait l'analyse et a constaté ses réactions.

Il reste dans la cornue un produit chloré qui forme tout au plus le

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 222.

dixième du poids de l'huile brute; c'est probablement la substance décrite récemment par M. Naquet.

Lorsqu'on introduit du chlorobenzol et de l'eau dans des tubes scellés à la lampe et qu'on les chauffe pendant 24 à 36 heures vers 130°, il se produit une huile et une solution d'acide chlorhydrique.

L'huile est de l'essence d'amandes amères



Une solution aqueuse de potasse donne des résultats semblables. Il en est de même d'une solution de gaz ammoniac dans l'alcool à 0,80.

En résumé le chlorobenzol donne, sous l'influence du chlore, une série de dérivés par substitution identiques à ceux que M. H. Sainte-Claire Deville a obtenus par l'action de ce corps sur le toluène. Mais sous l'influence d'un grand nombre de composés oxygénés, il tend à produire, par des phénomènes de double décomposition, de l'essence d'amandes amères, se transformant ainsi par un échange des plus simples dans la substance qui a donné naissance.

Ces résultats, mis en parallèle avec ceux qu'a récemment communiqué M. Naquet, semblent démontrer que le chlorobenzol et le toluène bichloré, qui se confondent par quelques réactions, ne sont cependant pas identiques.

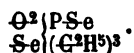
Action du séléniure de phosphore sur l'alcool,
par M. W. BOGEN (1).

Le séléniure de phosphore Ph^2Se^5 se prépare en mélangeant intimement du sélénium et du phosphore rouge dans les proportions atomiques ci-dessus et chauffant ce mélange dans un gaz inerte; une fois la combinaison commencée, elle s'achève d'elle-même en amenant la fusion de la masse. Le séléniure de phosphore attaque l'alcool absolu déjà à froid avec dégagement d'acide sélénhydrique. La liqueur filtrée, étendue d'eau, dépose un liquide oléagineux qu'on dessèche dans le vide et qui constitue le *diséléniophosphate d'éthyle*.

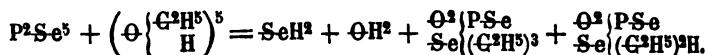
Cet éther est visqueux, rouge pâle, d'une odeur d'acide sélénhydrique, plus dense que l'eau, qui le décompose à chaud avec dépôt de sélénium. La liqueur acide qui résulte de cette décomposition dépose encore du sélénium à l'air et précipite les oxydes de mercure, de cuivre, de plomb et d'argent.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 57. [Nouv. sér., t. XLVIII.] Octobre 1862.

L'analyse de l'éther conduit à la formule :



L'action du sélénure de phosphore sur l'alcool est donc analogue à celle du sulfure et se représente par l'équation :



M. Bogen a essayé d'isoler l'acide diéthyldisélenophosphorique qui résulte de l'action de l'eau sur cet éther, mais la grande altérabilité de ce corps l'a empêché de réussir. Ses sels sont également très-instables, même le sel de chaux, qui est soluble dans l'eau.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. L. Carius, à Heidelberg.

Sur le perchlorate d'éthyle; par M. MOSCOE (1).

L'éther perchlorique, signalé en 1840 par Hare et Boyle, est un des corps les plus explosibles que l'on connaisse. Ces chimistes l'obtenaient par l'action du perchlorate de baryte sur le sulfovinat de baryte. L'iodure d'éthyle, en agissant sur le perchlorate d'argent, donne bien de l'iodure d'argent, mais l'éther ne prend pas naissance.

Lorsqu'on traite de l'alcool ou de l'éther par de l'acide perchlorique il y a souvent une violente explosion, mais on ne peut obtenir d'éther perchlorique même en opérant à -20° . Le meilleur moyen pour préparer ce corps est celui de Hare et Boyle; on chauffe au bain d'huile équivalents égaux des deux sels; à 140 ou 160° il passe un liquide oléagineux très-dense; à 170° il passe des vapeurs d'acide perchlorique; on lave le liquide oléagineux avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide.

Pour analyser cet éther, l'auteur l'a dissous dans l'alcool et traité par la potasse, puis il a pesé le perchlorate de potasse formé. Les eaux de lavage de celui-ci, évaporées et calcinées avec de l'oxyde de fer, ont encore fourni du chlore, qu'il a dosé à l'état de chlorure d'argent. La formule de l'éther déduite de cette analyse est $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClO}^4$.

Il faut prendre beaucoup de précautions dans le maniement de ce corps, car il détone avec la plus grande facilité et avec une extrême violence, surtout lorsqu'il est sec; il suffit du moindre ébranlement et

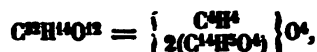
(1) *Journal of the London chemical Society*, t. xv, p. 213 et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxiv, p. 124. [Nouv. série, t. xlviii.] Octobre 1862.

même d'un simple transvasement; à l'état humide il est beaucoup plus stable, on peut l'agiter dans des flacons et même le distiller; sous une faible couche d'eau, il bout à 74° centigrades.

Sur le bisalicylate d'oxyde d'éthylène, par M. L. GILMAN (1).

Lorsqu'on verse du bromure d'éthylène sur du salicylate d'argent sec, ces deux corps réagissent à une douce chaleur, et après distillation de l'excès de bromure, l'alcool bouillant extrait du résidu un corps que l'éther précipite de sa solution en cristaux blancs. Ces cristaux, purifiés par cristallisation, se présentent en aiguilles blanches d'un éclat gras, insolubles dans l'eau et dans les alcalis carbonatés ou caustiques. Ils fondent à 83° et cristallisent par refroidissement.

Les résultats de l'analyse s'accordent avec la formule :



qui correspond au bisalicylate d'oxyde d'éthylène.

Le perchlorure de phosphore attaque à chaud cet éther, avec dégagement d'acide chlorhydrique et production d'oxychlorure de phosphore et de chlorure d'éthylène. Le résidu de la distillation forme une masse incristallisable, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et présentant les caractères de l'anhydride salicylique, tel qu'il a été décrit par Gerhardt.

Sur quelques combinaisons du stannéthyle,

par M. A. STRECKER (2).

Il y a quelques années (3), M. Strecker a cherché à rendre compte des résultats obtenus par M. Löwig en étudiant l'action de l'iodeure d'éthyle sur l'alliage d'étain et de sodium (4). M. Strecker part d'une hypothèse plus simple que celle de M. Löwig. Au lieu d'admettre comme ce dernier l'existence de trois radicaux, le stannéthyle SnAe , le méthylène stannéthyle, Sn^2Ae^2 et l'éthylène stannéthyle Sn^4Ae^4 , il a supposé que les combinaisons obtenues renfermaient toutes un même radical, le stannéthyle, et que celles où l'on avait cru trouver le mé-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 377. *Nouv. sér.*, t. XLVI, Septembre 1862.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXII, p. 365. *Nouv. sér.*, t. XLVI, Septembre 1862.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 310.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIV, p. 306.

thylène stannéthyle et l'éthylène stannéthyle renfermaient une certaine quantité d'oxygène dont on n'avait pas tenu compte.

La question n'est pas très-facile à résoudre par l'analyse des composés, les nombres trouvés par M. Löwig s'accordant à peu près aussi bien avec son hypothèse qu'avec celle de M. Strecker. Ce qui vient déjà à l'appui de cette dernière, c'est que les oxydes précipités des iodures de méthylène stannéthyle et d'éthylène stannéthyle, ont tous les caractères de l'oxyde de stannéthyle.

Mais l'auteur a levé tous les doutes en préparant avec les stannéthyles des oxyiodures et des oxychlorures cristallisables dont les propriétés s'accordent avec celles des iodures de M. Löwig.

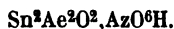
L'oxyiodure $\text{Sn}^4\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{IO}^3$ s'obtient en sursaturant par l'ammoniaque les $\frac{3}{4}$ d'une solution d'iodure de stannéthyle, filtrant et mettant le précipité lavé en digestion avec le dernier quart de la liqueur. Par l'évaporation, il se dépose des cristaux incolores aciculaires peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et dans l'éther, et présentant la composition exigée par la formule indiquée ci-dessus.

Le même corps s'obtient encore plus facilement en additionnant d'ammoniaque, jusqu'au premier trouble, une solution chaude mais pas trop concentrée d'iodure de stannéthyle. Il est identique avec l'iodure d'éthylène stannéthyle de M. Löwig.

On a préparé d'une manière analogue un oxychlorure $\text{Sn}^2\text{Ae}^2\text{ClO}$ répondant au chlorure de méthylène stannéthyle; cet oxychlorure est transformé par l'acide chlorhydrique en chlorure de stannéthyle.

Il restait à montrer que ces oxychlorures et oxyiodures peuvent donner des sels oxygénés basiques correspondant aux sels de méthylène stannéthyle et d'éthylène stannéthyle de M. Löwig.

L'oxychlorure de stannéthyle $\text{Sn}^2\text{Ae}^2\text{ClO}$, en solution alcoolique, ayant été additionné d'azotate d'argent jusqu'à précipitation complète du chlore, a fourni par l'évaporation de la liqueur des cristaux presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et dont la composition répondait à la formule



M. Strecker n'a pas encore examiné la question de savoir si les combinaisons d'éthstannéthyle ne renferment pas à la fois l'oxyde de stannéthyle et l'oxyde de sesquistannéthyle. Il fait remarquer toutefois que le sulfate de sesquistannéthyle dissout l'oxyde de stannéthyle, et que par l'évaporation la solution dépose des cristaux incolores, peu solubles dans l'eau, qui renferment



D'après la manière dont M. Löwig a opéré, il n'y a pas lieu de s'étonner qu'il se soit formé des oxychlorures et des oxyiodures. Quand on opère au contraire à l'abri de l'air on n'obtient, ainsi que l'ont observé aussi MM. Frankland et Cahours, que des combinaisons de stannéthyle et de sesquistannéthyle.

Dans une note récente (1), M. Kekulé a fait voir la possibilité théorique de l'existence des radicaux admis par M. Löwig. A la suite de cette note, il donne comme argument en faveur de l'existence réelle de ces radicaux la transformation réalisée, par M. Frankland, du stannodiméthyl-diéthyle en iodure de méthylène-stannéthyle, par l'action de l'iode.

L'auteur fait observer que le corps obtenu par M. Frankland est essentiellement différent de l'iodure de méthylène-stannéthyle de M. Löwig, qui n'est autre chose que le stannéthyle. Ce dernier est cristallisable et parfaitement pur, tandis que le corps obtenu par M. Frankland constitue une huile qui ne se cristallise pas à -13° , qui possède une odeur insupportable d'essence de térébenthine, et sur la véritable composition de laquelle on peut encore conserver des doutes, car elle ne peut être purifiée ni par distillation ni par cristallisation.

Faits pour servir à l'histoire de l'essence de rue,
par M. C. HARBORDT (2).

En soumettant l'essence de rue à la distillation fractionnée, on parvient à isoler une quantité notable d'un liquide bouillant d'une manière constante à 228° . Ce produit, analysé sans autre purification, a fourni des nombres répondant à la formule $C^{24}H^{24}O^2$. Telle n'est pas, toutefois, la véritable composition du corps en question; en le combinant avec le bisulfite d'ammoniaque, lavant la combinaison cristalline à l'eau et à l'éther, et distillant ensuite les cristaux avec du carbonate de soude, on a obtenu un liquide dont l'analyse répond à $C^{22}H^{22}O^2$. Cette composition a été vérifiée en prenant la densité de vapeur du produit.

En traitant ce dernier par l'acide sulfurique et le chromate de potasse, on obtient un acide formant un sel de baryte en belles aiguilles blanches: c'est le caprate (*rutate*) de baryte, $C^{20}H^{19}BaO^4$.

Un traitement prolongé par l'acide azotique étendu, fournit un mélange d'acides dont les sels de baryte, séparés par des cristallisa-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 218.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 293. (Nouv. sér., t. XLVII.)
Septembre 1862.

tions fractionnées, se sont trouvés être du *caprate*, du *caprylate* et probablement du *pélarionate* de baryte. D'autres parties, en trop petites quantités pour être analysées, renfermaient sans doute quelques-uns des termes inférieurs de la série des acides gras.

Il s'est formé en même temps de l'acide oxalique.

L'auteur conclut de ces faits que le corps analysé par lui, et qui constitue la partie principale de l'essence de rue, est une acétone mixte



c'est-à-dire du *méthylcaprinol*, et non pas une aldéhyde, comme cela a été admis généralement.

Sur deux nouvelles combinaisons résultant de l'action du chlore sur le glycol, par M. MITSCHERLICH (1).

Le chlore, en réagissant sur le glycol, donne naissance à deux groupes de combinaisons : les unes, bouillant entre 108 et 200°, sont chlorées ; les autres ne le sont pas et commencent à bouillir vers 200°.

Les produits non chlorés ont fourni deux composés, dont l'un se présente en beaux cristaux fondant vers 39° et bouillant vers 200. L'auteur a seulement constaté que ce corps renferme le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il contient en outre de l'oxygène.

Le second composé non chloré est un liquide oléagineux bouillant à 240° et ne se solidifiant pas encore à — 5°.

Sa formule est $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^8$. Sa formation peut s'exprimer par l'équation



L'acide chlorhydrique s'unit avec l'excès du glycol et forme des chlorhydrines glycoliques.

Action de l'iode sur quelques combinaisons organiques sulfurées, par MM. A. KEKULÉ et E. LINNEMANN (2).

Les formules proposées jusqu'ici pour les composés obtenus par M. P. Desains en faisant réagir l'iode sur les sels de l'acide éthyldisulfocarbonique, et par M. Debus en traitant de même les méthyldisulfocarbonates et les amyldisulfocarbonates, sont peu satisfaisantes. Les auteurs ont pensé que l'on pouvait représenter la réaction qui donne

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 188.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIII, p. 273. [Nouv. série, T. XLVII.] Septembre 1862.

CHIMIE ORGANIQUE.

naissance à ces produits d'une manière très-simple, qui conduit à leur assigner une formule rationnelle. En effet, l'iode en ré-
deux molécules d'éthylsulfocarbonate, leur enlève les
de métal qu'elles renferment, et les résidus, jouant le rôle
caux monoatomiques, se combinent entre eux.

Si l'on représente par les formules suivantes les acides éthylsulfo-
carbonique et éthylsulfocarbonate :



on aura pour les produits de l'action de l'iode les formules :

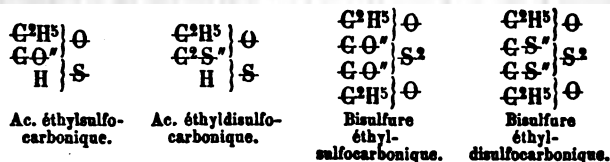


Ces symboles mettent en évi-
en question avec les acides do
pareilles à celles qui existent
thyle.

Si l'on veut aller plus loin e
ler l'origine des acides éthylsul-
à un type $\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{S}$; les bi-
es se rapporteront alors au type



ations qui lient les produits
és, relations exactement
mercaptan et le bisulfure d'é-



On reconnaît à l'inspection de ces formules leur analogie avec celle
de l'acide hyposulfureux telle que l'a proposée M. Odling, et avec celle
de l'acide tétrathionique, qui, on le sait, dérive des hyposulfites
par l'action de l'iode.



Ces considérations ont conduit MM. Kekulé et Linnemann à penser
que toutes les combinaisons sulfurées renfermant des métaux, et dans
lesquelles le soufre appartient au type et non aux radicaux, sont sus-

ceptibles de fournir des bisulfures par l'action de l'iode. L'expérience est venue justifier leurs prévisions.

Ayant en effet introduit peu à peu de l'iode dans une solution aqueuse de *mercaptide de sodium*, ils ont vu se produire une vive réaction, et sur la solution saline est venu nager une huile ayant toutes les propriétés du *bisulfure d'éthyle*.

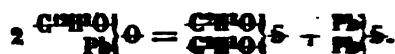
De la même manière les *thiacétates* fournissent le *bisulfure d'acétyle*.

L'acide thiacétique se prépare avec la plus grande facilité en introduisant 300 grammes de pentasulfure de phosphore avec 108 grammes d'acide acétique cristallisable dans une cornue dont le mélange remplisse exactement la moitié et chauffant jusqu'à ce que la réaction commence. En recueillant le produit qui distille sans chauffer, et en le rectifiant une seule fois, on obtient un poids d'acide thiacétique pur bouillant de 92 à 95°, qui dépasse le tiers du poids de l'acide employé, et à peu près autant d'acide moins pur bouillant de 95 à 100°. Quant au pentasulfure de phosphore il est bon de le préparer avec le phosphore amorphe et le soufre en canons pulvérisés, ce qui peut se faire sans danger, même en opérant sur des quantités considérables.

Après avoir fait réagir l'iode sur un thiacétate, on lave le liquide jaune qui s'est déposé au fond du vase, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le filtre. On obtient ainsi une huile qui se prend en cristaux à la température de l'hiver. On la purifie en la faisant cristalliser lentement à 15 ou 17° et en décantant les parties restées liquides. Pour achever la purification, il faut encore dissoudre les cristaux dans le sulfure de carbone employé en quantité aussi petite que possible, et refroidir la solution en même temps qu'on y introduit un petit cristal de bisulfure d'acétyle. Il se forme alors de beaux cristaux fusibles à 20°, d'une odeur particulière, peu sulfureuse, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. L'eau les décompose lentement à froid et rapidement à l'ébullition; il se dépose du soufre et il se forme de l'acide thiacétique. Les alcalis et les carbonates alcalins les décomposent rapidement. L'acide azotique concentré les attaque très-vivement; étendu, il les transforme en acides sulfurique et acétique. Le mercure leur enlève du soufre à une température inférieure à 100°, mais on n'est pas parvenu à obtenir un produit exempt de soufre.

Ayant à leur disposition une quantité considérable d'acide thiacétique, les auteurs ont exécuté une expérience qui leur a paru avoir un certain intérêt théorique. Ayant préparé le thiacétate de plomb, ils

l'ont chauffé à 150° et l'ont décomposé en sulfure de plomb et en acide thiocétique anhydre :



Ils trouvent dans ce fait une preuve que les acides monobasiques dérivés du type eau peuvent aussi se transformer en acides anhydres par simple perte d'eau (ou de ce qui équivaut à l'eau) à la condition que 2 molécules d'acide (ou de sel) entrent en réaction. Toutefois ils font remarquer que cette preuve n'a pas toute la valeur qu'elle pourrait acquérir si le métal contenu dans le thiocétate était monovalent. En effet le thiocétate de plomb renferme déjà, en raison de la diatomieité du plomb, 2 molécules d'acide thiocétique, et il est facile de concevoir que le sulfure de plomb se forme d'une part, il y ait d'autre part élimination de sulfure d'acétyle. M. Kekulé et Liebenmann n'ont pas réussi à remplacer le plomb par un métal monovalent; le thiocétate d'argent se décompose trop facilement, et celui de potasse résiste à des températures qui vont jusqu'à 300°. Ce n'est qu'au dessus de cette température qu'il se détruit, et cela sans fournir de produits volatils.

Thiocétate d'alumine et de soude. par M. H. E. LEBLANC
et LOEWENTHAL.

En faisant bouillir pendant longtemps avec une solution renfermant 1 équivalent de soude pour 3 équivalents d'acide thiocétique le sulfate d'alumine précipité de l'alun par le bicarbonate de soude en excès, filtrant et faisant cristalliser, on obtient après plusieurs fois de beaux prismes rhomboïdaux, incolores à blanc. Les cristaux contiennent, d'après les auteurs,



L'eau les décompose avec dépôt d'alumine.

La formule donnée paraît difficilement admissible.

Sur la combinaison de l'oxyde de carbone avec le potassium et avec les acides qui en dérivent. par M. J. E. LEBLANC.

On sait que cette combinaison se produit dans la proportion du potassium; obtenue par cette voie, elle ne diffère pas de celle obtenue par la voie ordinaire.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXVI, p. 213, 1862. No 12.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 26. *Bonn. Mon. 3. 1862*, Octobre 1862.

peut obtenir directement. C'est une poudre noire amorphe se conservant bien dans l'huile de naphte ou dans le vide sec; elle attire avidement l'humidité, devient rouge cerise et finalement jaune; elle n'absorbe l'oxygène qu'à la faveur de l'humidité. Traitée par l'eau, l'alcool ou l'éther, à l'abri de l'air, elle produit un dégagement de gaz et laisse une masse noire gluante, rougissant à l'air et donnant une solution aqueuse rouge, sans dégagement de gaz. Cette masse a fourni à l'auteur, indépendamment de l'acide oxalique, trois séries d'acides, y compris l'acide croconique.

En traitant la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium à laquelle M. Brodie assigne la formule $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{K}^{\text{a}}$, par de l'acide chlorhydrique, avant qu'elle ait subi aucune altération, l'auteur a obtenu un acide cristallisant en aiguilles blanches et dont la formule est $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{H}^{\text{a}}$, correspondant à $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{K}^{\text{a}}$; l'auteur nomme cet acide *trihydrocarboxylique*.

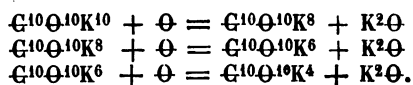
Si, avant de décomposer la combinaison de potassium et d'oxyde de carbone par l'acide chlorhydrique on la soumet à un traitement par l'alcool, on obtient un autre acide en aiguilles noires que l'auteur nomme *acide dihydrocarboxylique* et qui a pour composition $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{H}^{\text{a}}$ ou $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{H}^{\text{a}}$.

Lorsque avant ou pendant l'action de l'alcool on permet le contact de l'air, on obtient par l'acide chlorhydrique des cristaux d'un rouge grenat plus ou moins foncé d'acide *hydrocarboxylique* $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{H}^{\text{a}}$.

Si enfin la masse est devenue complètement rouge par le contact de l'air, on n'obtient aucun de ces trois acides mais un quatrième, l'acide *carboxylique*, dont les sels de potasse ont pour composition $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{HK}^{\text{a}}$ et $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{K}^{\text{a}}$. Si l'on essaye d'isoler cet acide, on obtient de beaux prismes incolores d'acide rhodizonique $\text{C}^{\text{a}}\text{O}^{\text{a}}\text{H}^{\text{a}}$ dérivé du précédent par fixation d'eau et dédoublement de la molécule



A tous ces acides il faut encore ajouter l'acide croconique, qui est, avec l'acide oxalique, le produit final de l'oxydation. La génération des trois acides dérivés du premier par oxydation est la suivante :



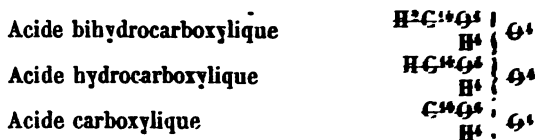
Acide trihydrocarboxylique. Cet acide peut être dérivé de l'acide bihydrocarboxylique par réduction, et s'obtient directement en faisant agir

l'acide chlorhydrique sur la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium non encore soumise à l'action de l'air, qu'il faut éviter autant que possible. Cet acide forme des aiguilles blanches, soyeuses, se colorant rapidement en rouge à l'air humide et se transformant finalement en acide bihydrocarboxylique. L'ammoniaque le colore en rouge; sa solution est acide, incolore, très-sensible à l'influence des agents oxydants. Traité par l'azotate de potasse, il se transforme en acide carboxylique, dont il sera question plus bas, avec dégagement d'azote.

La composition de cet acide $C^{10}O^{10}H^{10}$ correspondant à celle de la combinaison d'oxyde de carbone et de potassium, on pourrait croire que celle-ci est le trihydrocarboxylate de potasse, mais il ne paraît pas en être ainsi. N'ayant pas pu obtenir de sels bien déterminés, l'auteur, à raison de l'analogie de cet acide avec les corps de la même série contenant C^{10} , conclut que sa formule est $C^{10}O^{10}H^{10}$ et non un sous multiple, et il l'écrit.



Pour justifier cette formule rationnelle et le double rôle qu'il attribue aux atomes d'hydrogène, il fait remarquer que 6 des atomes d'hydrogène peuvent être facilement éliminés par oxydation et qu'il résulte de cette élimination de nouveaux radicaux; les 4 autres atomes sont facilement remplacés par des bases mais résistent à l'oxydation. Les autres acides seront de même représentés par les formules rationnelles :



Le dernier ne renferme plus que de l'hydrogène basique.

Les mêmes rapports se remarquent dans la combinaison $C^{10}O^{10}K^{10}$; par l'oxydation on élimine successivement 6 atomes de potassium, tandis que les 4 autres subsistent. Cette formule pourra donc s'écrire



Ce sel doit donc être considéré comme de l'acide trihydrocarboxylique renfermant le radical $K^2C^{10}O^{10}$ dont le sel de potassium est précisément la combinaison $C^{10}O^{10}K^{10}$.

Les trihydrocarboxylates alcalins sont solubles. Les autres le sont peu.

ou point; ils se colorent tous à l'air en donnant les sels les acides suivants :

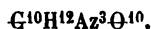
Acide bihydrocarboxylique. Cet acide forme des cristaux noirs d'un éclat métallique, réunis en houppes très-minces, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique; ils sont trichroïques. Inaltérables à l'air, ils se conservent très-longtemps lorsqu'ils sont préservés du contact de l'ammoniaque; ils résistent à une dessiccation à 100°. Peu soluble dans l'éther, l'acide bihydrocarboxylique est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool; ses solutions sont dichroïques. Les agents réducteurs le transforment en acide trihydrocarboxylique, et les agents oxydants en acide oxycarboxylique. Ses sels sont très-altérables à l'air. Ses sels alcalins sont noirs, solubles et cristallisables et donnent des précipités bleus ou rouges avec les solutions métalliques.

Les sels préparés directement au contact de l'air ne correspondent pas à l'acide, mais sont un mélange de carboxylates et de rhodizonates. Le sel de potasse, préparé à l'abri de l'air, renfermait une quantité de potasse correspondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^5\text{K}^4\text{O}^{10}$.

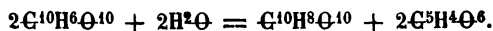
L'auteur a obtenu un sel basique de plomb



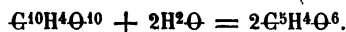
en essayant de préparer le trihydrocarboxylate de plomb. En cherchant à obtenir le sel ammoniacal correspondant, il a obtenu le carboxylate



Acide hydrocarboxylique. Cet acide se produit accidentellement dans la préparation de l'acide bihydrocarboxylique; il forme des aiguilles d'un brun foncé, dichroïques, solubles dans l'alcool. L'eau le décompose en acides bihydrocarboxylique et rhodizonique



Acide carboxylique. Cet acide n'a pas été obtenu libre; ses sels proviennent de l'oxydation des sels des acides précédents et conduisent, pour l'acide carboxylique, à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{O}^{10}$. Traités par l'acide chlorhydrique, ils fournissent de l'acide rhodizonique au lieu d'acide carboxylique

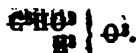


Acide rhodizonique. Cet acide forme de longs prismes rhomboïdaux incolores, durs et transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur solution est acide et se colore momentanément en jaune par la chaleur. Séchés à 100°, ils noircissent en perdant de l'eau; l'ammo-

après les avoir en rouge brun. Séchés dans le vide, ils contiennent

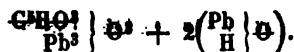


séchés à 100°, ils ne renferment que



Ces sels sont rouges et proviennent de l'oxydation des sels des acides précédents, avec dédoublement de la molécule. Le sel de potasse est peu soluble, d'un rouge cochenille.

Les alcalis le décomposent en oxalate et croconate de potasse. Le sel d'argent constitue un précipité cristallin rouge foncé. Le sel de plomb est basique et renferme



Acide oxycarboxylique. Cet acide se forme par l'oxydation des acides carboxylique et hydrocarboxylique sous l'influence du chlore ou de l'acide azotique.

Il forme des prismes rhomboidaux, durs, incolores et transparents, solubles dans l'acide azotique faible, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, inaltérables par l'ammoniaque; traités par l'eau chaude ou séchés à 100°, ils se décomposent et se dissolvent alors dans l'eau avec une coloration d'un rouge cerise. Leur formule empirique est $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^{23}$. L'eau chaude décompose ce corps en acide bihydrocarboxylique et oxygène; il en est de même des bases avec lesquelles on a essayé de le combiner.

Acide croconique. Cet acide dérive de l'acide carboxylique par dédoublement, ou de l'acide rhodizonique par élimination des éléments de l'eau, ce qui arrive facilement par le contact de l'air en présence des alcalis; en même temps il se forme toujours une petite quantité d'acide oxalique.

Le croconate d'argent contient $\text{C}^5\text{Ag}^2\text{O}^5$; l'acide est donc un polymère de l'acide carboxylique $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{O}^{10}$. Cette relation a conduit l'auteur à rechercher si l'acide croconique donne, comme son polymère, des dérivés hydrogénés ou oxygénés analogues aux acides hydrocarboxylique et oxycarboxylique. Cette conjecture s'est vérifiée.

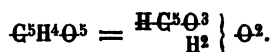
Acide hydrocroconique. Cet acide se forme par l'action de l'acide iodhydrique sur le croconate de potasse, en vase clos. Le produit de cette réaction fournit, avec une solution alcoolique de potasse, un précipité

rouge sale d'*hydrocroconate de potasse*, qui, cristallisé dans l'eau bouillante, forme des aiguilles d'un rouge kermès. La solution rouge de ce sel se décompose à l'air, surtout dans une liqueur alcaline, en donnant du croconate. Sa composition est représentée par $C^5H^2K^2O^5$.

L'acide hydrocroconique, préparé avec le sel de potasse, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses propriétés paraissent être les mêmes que celles de l'acide bihydrocarboxylique.

Ses sels sont plus ou moins décolorés et décomposables par les alcalis en croconates. Le *sel de baryte* forme un précipité cristallin rouge, soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'acide acétique. Le *sel de plomb* forme aussi un précipité rouge; la composition de ces deux sels est analogue à celle du sel de potasse.

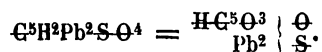
L'acide hydrocroconique diffère donc de l'acide croconique par une molécule H; cette-molécule occupe la même place que la molécule correspondante dans l'acide hydrocarboxylique, et l'on peut écrire la formule



La molécule de l'acide bihydrocarboxylique est double de celle de l'acide hydrocroconique, et il est probable qu'elle peut se dédoubler comme celle de l'acide carboxylique, polymère de l'acide croconique.

L'auteur a aussi obtenu un hydrure de l'acide rhodizonique $C^5H^6O^6$. De même que l'acide carboxylique donne tantôt de l'acide croconique, tantôt de l'acide rhodizonique, l'acide bihydrocarboxylique peut donner de l'acide hydrocroconique ou de l'acide hydrorhodizonique.

Acide hydrothiocroconique. Lorsqu'on réduit l'acide croconique par l'hydrogène sulfuré, il se forme en même temps que l'acide hydrocroconique un produit dans lequel du soufre est substitué à de l'oxygène. L'acide hydrothiocroconique sec constitue une masse gommeuse rouge soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il forme des sels cristallisés avec les alcalis : ses autres sels sont insolubles. Tous ces sels perdent facilement leur soufre. Le *sel de plomb* correspond à la formule



Le *sel de baryte* contient $C^5H^2BaS O^4$.

Acide oxycroconique (ou *leuconique* de M. Will) (1). Cet acide prend naissance par l'action du chlore et de l'acide azotique sur l'acide cro-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 396.

conique; il forme une masse sirupeuse, inaltérable à 100°, devenant jaune à une température plus élevée et se transformant en acide croconique; les agents réducteurs produisent la même transformation; l'hydrogène sulfuré fournit de l'acide hydrothiocroconique. Ses sels sont aussi facilement réductibles. Le sel de plomb a pour composition $C^4H^2Pb^2O^3$, comme l'a aussi trouvé M. Will, qui considère cet acide comme tribasique. Il ne diffère de l'acide oryrcarboxylique que par les éléments de l'eau.

Sur l'acide azélaïque, par M. A. M. AMPPE (1).

Laurent a obtenu en 1837, par l'oxydation de l'acide oléique, un acide qu'il a nommé *acide azélaïque*, et qui se forme en même temps que l'acide subérique et divers autres produits. M. Broucis a élevé des doutes sur l'existence de ce corps. Cependant, M. Wurz obtint, en 1857, et dans les mêmes circonstances, un produit qu'il nomma *acide léparylique* et qui rappelait par ses propriétés l'acide azélaïque de Laurent; plus tard M. Buckton isola parmi les produits d'oxydation de la cire de Chine par l'acide azotique, l'*acide anchoïque*, qui est identique avec l'acide léparylique. Le présent travail a pour but de démontrer que ces acides sont aussi identiques avec l'acide azélaïque de Laurent et que Berzélius nomma *opélaïque*.

Cet acide ne se forme pas par l'oxydation des acides gras de la série $C^8H^{16}O^4$, mais on l'obtient en traitant par l'acide azotique, l'acide urique, l'huile d'amandes douces, l'huile de ricin, le beurre de cacao ou la cire du Japon; le blanc de baleine et la cire des balais ne fournissent pas. La manière la plus avantageuse de préparer l'acide en question consiste à oxyder l'huile de ricin par l'acide azotique, et à traiter la masse acide par l'eau froide; la partie insoluble contenant l'acide subérique, l'acide azélaïque ou azélique; l'autre partant et changeant de nom, qui nous paraît assez inutile et se trouve isolée. Pour extraire l'acide azélaïque, on pulvérise la masse, après avoir lavé, et on y ajoute le double environ de son volume d'éther ou d'alcool; on distille l'éther et on recommence à pulvériser sept ou huit fois. Le résidu de ces distillations est traité chaque fois par l'eau bouillante, qui sépare ainsi la partie huileuse et grasse; cette eau des premiers traitements à l'éther, et qui donne de même pour la plupart à l'état cristallin par le refroidissement, est évaporée et le résidu est

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLII, p. 36. (Nouv. sér., t. XLII), Octobre 1862.

fournissent qu'un dépôt grenu, qui est un mélange d'acide subérique et d'acide azélaïque, tandis que les premières portions ne contiennent que ce dernier. Pour que l'acide azélaïque soit exempt d'acide subérique, il ne faut pas laisser refroidir complètement la solution aqueuse; on filtre pour séparer l'acide azélaïque déposé; les eaux mères abandonnent alors un mélange des deux acides. On fait cristalliser de nouveau le dépôt recueilli sur le filtre, et l'on obtient alors des lamelles brillantes d'acide azélaïque pur. Le mélange des deux acides peut de nouveau être traité par l'éther et par l'eau, et fournit alors séparément l'acide azélaïque et l'acide subérique.

L'acide azélaïque contient encore un peu de matière huileuse, qu'on peut enlever en répétant la première opération, jusqu'à ce que l'acide obtenu fonde à 106° . Il cristallise en larges lames ou en longues aiguilles. Les cristaux déposés d'une solution très-étendue présentent au microscope des facettes rhombes très-aiguës, d'un angle d'environ 22° , ou des facettes carrées résultant de troncatures, ou bien encore des prismes très-aplatis terminés par un biseau de 127° ; cet angle est quelquefois tronqué par une facette. Les plus beaux cristaux s'obtiennent au moyen d'une solution alcoolique, mais ils ne se prêtent pas à des déterminations cristallographiques; néanmoins on remarque aisément deux clivages à angle droit.

L'acide azélaïque exige 700 parties d'eau à 15° pour se dissoudre, mais l'eau bouillante le dissout aisément; il est plus soluble dans l'éther, et surtout dans l'alcool. Il fond à 106° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline; il n'est pas volatil sans décomposition et ses vapeurs sont très-irritantes.

Son analyse conduit à la formule $C^{18}H^{16}O^8$, et celle du sel d'argent à $C^{18}H^{14}Ag^2O^8$; cette composition est la même que celle des acides léparylique et anchoïque.

Les azélates alcalins et alcalino-terreux sont solubles, sauf le sel de chaux, qui l'est fort peu; les azélates métalliques sont insolubles. Les azélates solubles donnent, par le chlorure de calcium, un précipité quelquefois cristallin; les acides minéraux en séparent de l'acide azélaïque; les sels de fer y donnent un précipité rouge brique, et les sels de cuivre un précipité brun verdâtre.

Le sel de potasse $C^{18}H^{14}O^8K^2 + 4HO$ se dépose d'une solution sirupeuse en aiguilles enchevêtrées s'effleurissant à l'air et anhydres à 100° .

Le sel de soude $C^{18}H^{14}O^8Na^2 + 2HO$ forme des tablettes transparentes; un autre sel de soude, $C^{18}H^{14}O^8Na^2 + C^{18}H^{15}O^8Na$ se produit par

une saturation incomplète et forme des cristaux grenus efflorescens.

Le sel de baryte $C^{18}H^{15}O^8Ba + C^{18}H^{14}O^8Ba^2$ se précipite d'une solution concentrée et chaude de baryte à laquelle on ajoute de l'acide azélaïque; l'eau le dissout et le dépose en beaux cristaux transparents. Le sel $C^{18}H^{14}O^8Ba^2$ forme une poudre insoluble qui résulte du traitement du sel précédent par l'eau bouillante. Le sel $C^{18}H^{15}O^8Ba$ se produit à l'état d'une poudre dense lorsqu'on sature à l'ébullition l'acide azélaïque par le carbonate de baryte; la solution retient un autre sel qui n'a pas été analysé.

Le sel de strontiane $C^{18}H^{14}O^8Sr^2 + 4HO$ constitue une poudre dense soluble dans l'eau chaude. La solution, évaporée dans le vide, fournit des cristaux grenus blancs ne contenant que $2HO$.

Le sel de magnésie $C^{18}H^{14}O^8Mg^2 + 6HO$ ressemble au précédent; il perd les $2/3$ de son eau à la température ordinaire.

L'auteur mentionne encore les sels de chaux, de manganèse, de zinc, de nickel, de cuivre, de plomb, d'argent, d'alumine et de fer; tous ces sels forment des précipités à peu près insolubles. Le sel de fer contient



Sur les produits d'oxydation des matières grasses,
par M. A. E. ARPPE [Suite] (1).

Dans une note précédente (2) l'auteur a annoncé que parmi les produits d'oxydation du blanc de baleine il se trouve un acide cristallisable en lamelles brillantes, fusible à 130° , et encore moins soluble dans l'eau que l'acide subérique. Un examen plus complet de ce corps a montré son identité avec l'acide *sébacique* $C^{20}H^{38}O^4$. Cet acide ne se produit pas par l'oxydation de l'acide oléique ou par celle de l'huile de ricin; il ne paraît prendre naissance qu'aux dépens des acides de la série $C^nH^{2n}O^4$. En effet on l'obtient en traitant l'acide stéarique par l'acide azotique, et, dès 1851, M. Wagner a fait voir qu'on peut le préparer de la même manière avec l'acide caprique.

Le second produit d'oxydation du blanc de baleine est un acide cristallisant en prismes ou en lamelles, fusible à 150° et plus soluble dans l'eau que l'acide subérique. Sa composition est celle de l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 98. [Nouv. sér., t. XLVIII.] Octobre 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 192.

pimélique; mais ses propriétés sont assez différentes de celles qui ont été attribuées à ce corps.

Cet acide se produit aussi par l'oxydation directe de l'acide sébacique.

Quant à l'acide *oxypyrolique*, l'auteur reconnaît que de nouvelles expériences sont nécessaires pour fixer sa constitution.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide amidobenzoïque,
par M. C. HAMBRODT (1).

D'après l'auteur, le meilleur procédé pour préparer l'acide amidobenzoïque est celui qui a été indiqué par M. Zinin, et qui consiste à réduire par le sulfure d'ammonium l'acide nitrobenzoïque en dissolution alcoolique.

Lorsqu'on se sert de la méthode de M. Schiff et que l'on emploie comme réducteur le fer et l'acide acétique, il convient d'extraire l'acide amidobenzoïque du produit à l'aide de l'eau de baryte. On décompose la solution barytique par l'acide sulfurique, et l'on ajoute un excès de cet acide; on obtient de belles aiguilles cristallines de sulfate d'acide amidobenzoïque.

L'acide amidobenzoïque varie beaucoup d'aspect suivant la manière dont il a été préparé.

Lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique sec, à la température de 200°, et que l'on reprend la masse par l'eau, on obtient une solution qui fournit par l'évaporation des cristaux de chlorhydrate amidobenzoïque $C^{14}H^8AzO^4Cl$.

Il reste une partie insoluble dans l'eau, inattaquable par la potasse et les acides chlorhydrique et azotique, soluble dans l'acide sulfurique. La composition de ce produit paraît se rapporter à la formule



qui représente de l'acide amidobenzoïque anhydre. En le faisant bouillir pendant longtemps avec de l'eau de baryte, on a obtenu une petite quantité d'une substance cristalline. La solution de cette substance, bouillie avec de l'acide azotique étendu, a donné avec l'azotate d'argent, après neutralisation par l'ammoniaque, un précipité floconneux qui était probablement du benzamate d'ammoniaque.

Le perchlorure de phosphore réagit à chaud sur l'acide amidoben-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIII, p. 287. [Nouv. sér., T. XLVII.]
Septembre 1862.

soïque et fournit une masse qui, traitée par l'eau, donne du phosphate amidobenzoïque, cristallisable en belles aiguilles et contenant



Lorsqu'on reprend le produit par l'eau, il reste une partie insoluble et fondant sous l'eau bouillante en une masse résinoïde. Cette matière est soluble dans l'ammoniaque et précipitable de sa solution ammoniacale par l'acide acétique. Elle contient



Chauffée dans un tube, elle fond en bouillonnant et donne d'abord une odeur piquante, qui est suivie de celle du benzénitrile et puis de celle du cyanogène.

En précipitant la solution ammoniacale de cette substance par le chlorure de barium ou l'azotate d'argent, on obtient des précipités volumineux qui ne retiennent pas énergiquement les bases qu'ils contiennent.

Sur une combinaison d'anisol et de quinine, par M. G. HERGENROTZ.

Lorsqu'on dissout dans l'alcool bouillant 5 parties de quinine et une partie d'anisol et qu'on laisse refroidir la liqueur, il se dépose, si la solution est assez concentrée, des cristaux qu'on obtient parfaitement incolores par quelques cristallisations et par traitement avec le charbon animal.

Séchés à l'air, ces cristaux présentent à peine l'odeur de l'anisol d'anis; lorsqu'on les chauffe à 100 ou 110°, ils perdent l'odeur et en même temps tout l'anisol qu'ils renferment. L'eau froide ne les dissout pas. L'acide chlorhydrique leur enlève la quinine qu'ils renferment. L'éther les dissout très-facilement ainsi que l'eau bouillante. Les cristaux appartiennent au type du prisme rhomboïdal aiguë.

L'analyse leur assigne la formule



On n'a pas réussi à obtenir de combinaisons analogues de la quinine avec l'acide phénique, la créosote, l'essence de menthe et l'essence de rose et le camphre.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 332. *Berlin*, 1862. Septembre 1862.

Sur l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur la solanine,
par MM. C. ZWENGER et A. KIND (1).

Dans un précédent mémoire (2), les auteurs avaient annoncé que la solanine se dédouble, par l'action des acides faibles, en solanidine et glucose, avec fixation de 6 molécules d'eau. Ils ajoutaient que les acides concentrés fournissent, au lieu de solanidine, deux bases nouvelles qui peuvent être obtenues directement en faisant agir l'acide sulfurique sur la solanidine. C'est l'étude de cette décomposition plus complète qui fait l'objet de leur nouveau travail.

Lorsqu'on dissout la solanine dans l'acide chlorhydrique concentré froid, la liqueur, d'abord limpide, se trouble bientôt, et au bout de 4 à 5 jours il se dépose un précipité brun rouge un peu gélatineux. Si la solanine employée est pure, la solution, avant de se troubler, présente une teinte rougeâtre ou violacée qui passe ensuite au jaune.

Le précipité, séparé par filtration, contient les chlorhydrates de nouvelles bases; on le lave une seule fois avec de l'eau, à cause de sa solubilité. L'ammoniaque précipite de sa solution alcoolique les bases, sous forme de masse gélatineuse. On dessèche cette masse à l'air après l'avoir lavée; on la broie et on la fait bouillir à plusieurs reprises avec l'alcool pour en extraire la solanine et la solanidine qui peuvent y être mélangées.

Les deux alcaloïdes peuvent être séparés par l'éther, l'un d'eux étant soluble à froid dans ce véhicule en le colorant en jaune, et l'autre y étant à peu près insoluble. Après plusieurs traitements par l'éther, le résidu est redissous dans l'alcool, additionné d'acide chlorhydrique, puis précipité par l'ammoniaque, lavé et séché dans le vide.

La portion dissoute dans l'éther reste, après l'évaporation du dissolvant, sous forme d'une masse résineuse jaune, qui, reprise par l'éther, laisse un résidu formé de la base insoluble que les auteurs nomment *solanicine*. Il n'a pas été possible d'obtenir de sels cristallisés de la base soluble dans l'éther. Cette dernière devient insoluble dans l'éther par la dessiccation à une température élevée. Sa solution étherée dépose à la longue une résine insoluble.

D'après les analyses de la base et de son sel de platine, les auteurs pensent que c'est de la solanidine modifiée et impure.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 341. [Nouv. sér., t. XLVII.]
Septembre 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 74.

La solanicine précipitée et desséchée constitue une poudre jaunâtre amorphe. Elle est peu soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. La solution étherée abandonnée par l'évaporation la solanicine en flocons cristallins jaunâtres ou en fines aiguilles. Sa saveur est très-faible et sa réaction alcaline peu sensible. Pourtant elle neutralise presque entièrement les acides. Chauffée, elle se colore en brun foncé et fond en se décomposant au-dessus de 250° . La solution de ses sels se colore en violet lorsqu'on y ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré.

Les sels sont amorphes et résinoïdes, solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther. Leurs solutions sont fortement colorées en jaune et possèdent une saveur astringente. Elles sont précipitées par l'acide chlorhydrique concentré.

Le chlorure de solanicine forme avec les chlorures de platine et d'or des sels doubles insolubles dans l'eau.

Les analyses de la base et celles du chlorure et du sel double platinique conduisant aux formules

$C^{20}H^{30}AsO$ pour la base libre,

et $C^{20}H^{30}AsO.HCl.PtCl_2$ pour le chloroplatinate.

D'après cela, la solanicine dériverait de la solanidine par la perte d'une molécule d'eau, de même que la créatinine dérive de la créatine, et la conicine de la conydrine, ainsi que l'ont montré M. Liebig et M. Wertheim.

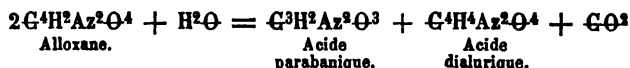
Sur une oxydation remarquable produite par l'alloxane,
par M. A. STRECKER (1).

L'auteur a montré, il y a quelques années (2), que l'alloxane additionnée d'une trace d'acide cyanhydrique se décompose, en présence de l'ammoniaque ou des alcalis, en acide dialurique, acide parabanique et acide carbonique. Les deux premiers acides peuvent eux-mêmes éprouver des transformations ultérieures : si la réaction se passe dans une liqueur ammoniacale, l'acide parabanique se combine avec l'ammoniaque pour former de l'oxaluramide ; si la liqueur renferme des alcalis fixes, c'est de l'acide oxalique qui prend naissance.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 263. [Nouv. sér., t. XLVII.] Septembre 1862.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 67.

L'équation :



montre clairement que tandis qu'une partie de l'alloxane se transforme en acide dialurique en fixant 2 atomes d'hydrogène, une autre partie se décompose par oxydation en acide parabanique et acide carbonique.

Lorsqu'on mélange des solutions d'alloxane et d'alanine, il se produit une coloration rouge; si l'on chauffe légèrement, on observe un dégagement d'acide carbonique et d'aldéhyde. Quand la liqueur se refroidit, il s'y dépose de la murexide.

La leucine se comporte d'une manière semblable et fournit de l'aldéhyde valérique et de la murexide avec dégagement d'acide carbonique.

Cette réaction est analogue à celle qui a été rappelée plus haut :

L'alloxane fixe de l'hydrogène et se transforme en alloxantine, qui elle-même, avec l'ammoniaque, donne de la murexide. L'alanine et la leucine sont en même temps oxydées et décomposées en aldéhyde, acide carbonique et ammoniaque.

Le glycocolle est oxydé dans les mêmes circonstances, avec dépôt de murexide; mais on n'a pas pu constater la formation d'un corps aldéhydique volatil. Il est probable qu'il s'est formé immédiatement de l'acide formique, ou peut-être même simplement de l'acide carbonique et de l'eau.

Sur les parties du gluten solubles dans l'eau,
par M. R. GUENSEBERG (1).

Ayant fait bouillir avec de l'eau pendant plusieurs heures 12^k,5 de gluten, ayant filtré la liqueur et l'ayant concentrée à une douce chaleur, puis filtrée de nouveau et abandonnée à elle-même, l'auteur a obtenu un dépôt gélatineux (A) et une liqueur verdâtre et trouble (B). Cette dernière renfermait de l'amidon. Séparée du dépôt, elle a donné encore une petite quantité d'un corps gélatineux d'apparence homogène, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, se séparant par le refroidissement et formant d'abord une émulsion, puis se réunissant peu à peu en une masse cohérente dont l'aspect est identique avec celui de la matière primitive. Cette substance gélatineuse

(1) *Sitzungsberichte der K. Academie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIV. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXV, p. 213. 1862. N° 4.

est insoluble dans l'alcool fort et dans l'éther; elle est soluble dans l'alcool étendu.

La même substance est contenue en grande quantité dans le dépôt (A). On peut l'en extraire en lavant ce dépôt à l'eau froide, le traitant ensuite avec l'alcool à 55°, filtrant et concentrant la solution au bain-marie. On dissout ensuite dans l'eau bouillante le corps qui s'est séparé de la solution alcoolique concentrée, on filtre à chaud et on évapore, ou mieux encore on précipite par l'alcool fort, car l'évaporation transforme partiellement la substance étudiée en une autre insoluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool faible. Après être restée pendant quelque temps sous l'alcool, la masse précipitée durcit et devient fragile; elle peut alors être desséchée à 100°, tout en restant soluble.

La liqueur (B) renfermait beaucoup d'amidon, qui en a été précipité par l'alcool; la liqueur surnageante, filtrée et concentrée, a donné encore une petite quantité de la substance gélatineuse dont il vient d'être question. Évaporée, elle a laissé une masse brun-rouge, transparente, azotée et sulfurée, entièrement soluble dans l'eau froide.

Ainsi l'eau froide extrait du gluten deux substances solubles dans l'eau, l'une seulement à chaud, l'autre même à froid.

L'auteur a également étudié l'action de l'alcool sur le gluten. Il ne pense pas que ce que l'on a appelé caséine végétale soit un principe particulier. D'après lui, le dépôt qui se fait dans l'alcool qui se refroidit après avoir été maintenu à l'ébullition avec du gluten, est simplement formé de petits fragments de fibrine tenus en suspension. Après séparation de ce dépôt, il reste une solution de gliadine; cette solution peut aussi se faire à froid en malaxant le gluten avec l'alcool faible et filtrant ensuite. Elle se trouble par l'addition d'alcool fort ou d'eau.

La gliadine obtenue par évaporation de cette solution abandonne à l'eau froide un corps brun azoté et sulfuré tout à fait pareil à la substance soluble dans l'eau froide dont il a déjà été question. Après ce traitement par l'eau froide, si l'on reprend le résidu par l'eau bouillante, on obtient une solution limpide, se troublant par le refroidissement et déposant un corps identique avec celui que l'eau bouillante extrait directement du gluten.

Ce qui vient d'être exposé montre que la gliadine ou gélatine végétale, telle qu'on la prépare, n'est pas un principe immédiat du gluten, mais renferme deux substances différentes. La composition de la matière soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide, et que l'on doit considérer comme la véritable gélatine végétale pure extraite du gluten, soit directement par l'eau, soit par l'alcool faible et ensuite par

l'eau, et desséchée à 130°, est, en prenant la moyenne d'un grand nombre d'analyses et déduction faite des cendres :

C	=	52,77
H	=	6,79
Az	=	17,06
O	=	22,78
		100,00

La gélatine végétale jouit de la propriété de se dissoudre dans l'eau très-faiblement acidulée; l'addition d'une quantité plus grande d'acide produit dans la solution un trouble qui se dissipe lorsqu'on augmente encore la proportion d'acide. Elle se comporte d'une manière analogue à l'égard des alcalis.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, et la solution se colore à l'ébullition en brun clair un peu violacé.

Avec l'acide sulfurique concentré et le sucre, elle ne se colore pas en violet, mais elle se dissout peu à peu, et la liqueur, d'abord rosée, devient finalement d'un rouge violacé foncé.

Mise en digestion avec l'acide azotique étendu, elle laisse un résidu jaune, soluble dans les alcalis en les colorant en jaune orangé.

Les cyanures rouge et jaune, le bichlorure de mercure et l'azotate mercurieux précipitent sa solution dans l'eau acidulée; l'extrait de noix de galle précipite en jaune sale sa solution dans l'eau chaude.

Ces réactions, ainsi que l'absence du soufre (1), rapprochent beaucoup la matière gélatineuse du gluten de la gélatine animale.

Après avoir dit plus haut que le corps appelé caséine végétale n'est pas pour lui un principe immédiat particulier, l'auteur donne un même nom à la partie du gluten soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau bouillante. Il n'ajoute d'ailleurs aucun détail sur les propriétés et sur la composition de ce corps.

(1) M. Ritthausen (voir l'article précédent), confirmant les analyses précédentes de MM. Dumas et Cahours et celle de M. de Bibra, a trouvé dans la gélatine végétale environ 0,96 % de soufre. Il est difficile de s'expliquer la contradiction qui existe entre ces résultats et ceux que publie M. Guensberg, à moins d'admettre que tout le soufre ne soit contenu dans la portion de la gliadine soluble dans l'eau froide.
C. F.

CHIMIE ANIMALE.

Sur quelques principes immédiats nouveaux de la bile de porc,
par M. A. STRECHER (1).

La bile de porc ayant été additionnée d'acide chlorhydrique a donné un précipité formé principalement d'acide hyocholique, de mucus, de matières grasses, de cholestérine. Ce précipité a été séparé par filtration et lavé à l'eau; les liquides ont ensuite été évaporés au bain-marie. Le résidu, repris par l'alcool, a laissé une masse saline peu colorée, formée principalement de chlorure de sodium.

L'extract alcoolique, évaporé au bain-marie et repris par l'eau, s'est dissous, à l'exception d'une masse brune résineuse. Pour séparer entièrement les alcalis, la solution a été additionnée d'acide sulfurique, évaporée, et le résidu été repris par l'alcool. Cette opération a donné, outre du sulfate de chaux et des sulfates alcalins, une certaine proportion de sulfate de magnésie.

La liqueur alcoolique, lorsqu'on y a ajouté de l'éther, a déposé un précipité brun qui a été traité à plusieurs reprises par l'éther. Les solutions éthérées ont donné à l'évaporation un résidu qui, repris par l'eau et saturé par l'oxyde de zinc, a fourni du *carbazolate de zinc*.

La masse précipitée par l'éther et lavée avec ce liquide ayant été reprise par l'alcool, a laissé principalement du sulfate de magnésie. La solution alcoolique, mélangée avec de l'eau, a été portée à l'ébullition et traitée à chaud par l'hydrate d'oxyde de plomb tant qu'il s'est dégagé de l'ammoniaque. Le plomb a été précipité à l'aide d'un courant d'acide sulfhydrique, et la liqueur filtrée évaporée à sec. Le résidu, traité par l'alcool, a encore fourni une masse visqueuse renfermant de l'acide sulfurique. Portée à l'ébullition avec de l'eau en présence du carbonate de baryte, elle a donné une solution jaune dans laquelle il s'est déposé des cristaux par l'évaporation spontanée.

La solution alcoolique de ces cristaux, additionnée d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine, a déposé d'abondants flocons jaunes, solubles dans l'eau et cristallisant de leur solution aqueuse en lamelles d'un jaune orange ressemblant pour la forme au gypse.

Ces cristaux sont le chloroplatinate d'une base organique à laquelle l'auteur donne le nom de *choline*.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 353. [Nouv. sér., t. XLVI, Septembre 1862.]

Chauffés à 100°, ils se sont réduits en poudre sans perdre sensiblement de leur poids. Les analyses ont donné des nombres conduisant à la formule



Le chlorhydrate, le sulfate, le carbonate, l'azotate, l'oxalate de choline sont tous incristallisables.

D'après la composition de son sel de platine, la choline pourrait être un corps analogue à la base obtenue par M. Wurtz, par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène.

La choline est contenue également dans la bile de bœuf, d'où l'auteur l'a extraite en faisant bouillir ce liquide avec de l'eau de baryte, filtrant, ajoutant encore une grande quantité d'eau de baryte et faisant bouillir pendant 12 heures environ. La baryte a été précipitée en même temps que l'acide cholalique par l'acide sulfurique. La liqueur aqueuse a été évaporée au bain-marie, et on y a ajouté assez d'acide sulfurique pour chasser tout l'acide chlorhydrique. En traitant par l'alcool, on a obtenu un résidu renfermant les sulfates métalliques avec la taurine et une partie du sulfate de glycocole. La solution alcoolique évaporée et portée à l'ébullition avec de l'hydrate d'oxyde de plomb, puis traitée par l'hydrogène sulfuré, évaporée et reprise par l'alcool, a donné avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine un abondant précipité de chloroplatinate de choline.

Dans la partie de la bile de porc soluble dans l'alcool et non précipitable par l'éther, M. Strecker a trouvé, avec de la cholestérine et des matières grasses ordinaires, la graisse phosphorée dont l'existence dans la bile de bœuf a été signalée par M. Gobley. Le mélange des graisses ayant été porté à l'ébullition avec de l'eau de baryte, les sels de baryte insolubles ayant été séparés, et la baryte en excès précipitée par l'acide carbonique, on a obtenu par addition d'alcool le dépôt d'un sel de baryte ayant les propriétés du phosphoglycérate. D'après la marche suivie, l'acide de ce sel ne pouvait pas exister libre dans l'extrait étheré, mais a dû se produire par l'ébullition avec la baryte. Comme il s'est formé en même temps des sels de baryte d'acides gras, la matière grasse phosphorée ne pouvait être qu'un corps analogue à la *lécithine*, c'est-à-dire de l'acide phosphoglycérique dans lequel une partie de l'hydrogène est remplacée par les radicaux des acides gras.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 27 FÉVRIER 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

MM. GODIN-DUCHAPT, BAUBIGNY et THIERRY-MIEG sont nommés membres résidents.

MM. J. GÉNIN et M^c BURNET sont nommés membres non résidents.

M. E. CAVENTOU expose ses travaux sur un isomère du bromure de butylène bibromé et sur les dérivés bromés du bromure de butylène.

M. H. DEVILLE communique ses recherches sur la dissociation des corps portés à une température élevée. Il donne lecture, à cette occasion, d'une lettre de M. CANNIZZARO relative à l'expérience de M. PÉRAL sur la densité de vapeur du sel ammoniac.

M. WURTZ ajoute quelques réflexions à la communication de M. DEVILLE, et fait observer que M. DEVILLE d'une part, MM. CANNIZZARO, PÉRAL et lui-même de l'autre, n'attachent pas le même sens au mot dissociation.

SÉANCE DU 13 MARS 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

Sont nommés membres non résidents : MM. le prince Michel BOURGOUKI, POUMARÈDE et Edm. PÉRAL.

M. GAL communique un nouveau mode de formation des acides anhydres.

M. FRIEDEL expose en son nom et en celui de M. CRAFTS les premiers résultats de leurs recherches sur les éthers siliciques.

M. NAQUET rend compte d'un ouvrage de M. PIETRO-PIAZZA intitulé : *Formole atomistiche e tipi chimici*. M. NAQUET continue ensuite l'exposé de ses recherches sur les toluènes bj et trichloré.

M. WURTZ expose, au nom de M. WELTZIEN, quelques remarques critiques à l'occasion d'une publication de M. KOLBE sur la paramide et l'acide mellique.

Dans une séance publique et extraordinaire qui a eu lieu le 20 février, M. Louis GRANDEAU, docteur ès-sciences, l'un des vice-secretsaires de la Société, a exposé l'histoire du *rubidium* et du *césium*.

Dans deux séances publiques et extraordinaires qui ont eu lieu les vendredis 6 et 20 mars, M. WURTZ, professeur de chimie à la Faculté de médecine, l'un des vice-présidents de la Société, a traité de *l'oxyde d'éthylène considéré comme un lien entre la chimie organique et la chimie minérale*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur le bromure de butylène dibromé et ses isomères, et sur un nouvel hydrogène carboné, par M. Eugène CAVENTOU.

On sait que lorsqu'on décompose la vapeur d'alcool amylique par la chaleur, en la faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se produit divers hydrogènes carbonés, parmi lesquels M. Reynolds a signalé, le premier, l'éthylène et le propylène, et M. Wurtz, le butylène. J'ai constaté qu'il se formait aussi un peu de gaz acétylène.

Ces hydrogènes carbonés peuvent être facilement convertis en bromurés, en les faisant passer à travers une couche de brome; pendant leur formation, il se produit aussi un bromure cristallisé très-soluble dans les bromures liquides, renfermant quatre équivalents de brome, et que mes expériences tendent à faire considérer comme un produit

de substitution du bromure de butylène. On l'isole de la manière suivante.

Lorsqu'on soumet ces bromures à la distillation fractionnée, il passe d'abord le bromure d'éthylène, puis le bromure de propylène, et lorsque la température atteint 150 à 155° et que le dégagement de vapeurs bromhydriques devient plus abondant, on cesse la distillation : il reste dans la cornue un liquide noir, épais, piquant fortement les yeux, qui laisse déposer par le refroidissement un magma noir ayant l'apparence d'un dépôt de charbon.

On sépare ce dépôt charbonneux, négligé jusqu'à présent, du liquide qui le surnage en le jetant sur un linge, et on le traite par l'alcool à 36° bouillant. La solution filtrée, bouillante, laisse déposer par le refroidissement une grande quantité de cristaux, qu'on obtient parfaitement blancs après plusieurs cristallisations.

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, même absolu, très-solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il faut environ 6 parties d'alcool à 40° bouillant pour dissoudre une partie de cristaux.

Leur forme cristalline n'a pu être déterminée d'une manière exacte à cause de leur grande ténuité, mais en les plaçant dans le champ du microscope, il a été facile de voir qu'ils cristallisaient en longues aiguilles ou en aigrettes.

Chauffés graduellement dans une cornue, vers 84°, une très-petite quantité se sublime en longues aiguilles ; si l'on continue à chauffer, les cristaux commencent à fondre vers 110° ; entre 114 et 115° la masse est entièrement liquide, et par le refroidissement, entre 110 et 111°, le liquide se prend de nouveau en masse cristalline. Mais si l'on continue à chauffer, à mesure que la température s'élève vers 135 à 140°, les cristaux fondus se décomposent, le liquide noircit et il se dégage une grande quantité d'acide bromhydrique ; vers 190°, le liquide entre en ébullition ; enfin, entre 235 et 240°, il distille un liquide jaunâtre qui ne se solidifie pas par le refroidissement, et il reste dans la cornue un grand dépôt de charbon.

L'analyse et le dosage du brome des cristaux desséchés à 100° leur assignent la formule $C^4H^6Br^4$.

Voici les données des expériences :

I.	0,285	de substance	ont donné	0,134	d'eau	et	0,0505	d'acide carbonique.
II.	0,536	—	—	0,0895	—	—	8,2605	—
I.	0,256	de substance	ont donné	0,5221	de bromure d'argent.			
II.	0,16	—	—	0,3227	—	—	—	—

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone	12,82	13,23	$C^4 = 12,83$
Hydrogène	1,97	1,85	$H^6 = 1,60$
Brome	86,75	85,80	$Br^4 = 85,56$
	100,54	100,90	

Action de la potasse. On a fait réagir la potasse dissoute dans l'alcool absolu sur les cristaux dissous aussi dans l'alcool absolu bouillant; en pesant le bromure de potassium produit, on a trouvé que la potasse avait enlevé les trois quarts du brome contenu dans les cristaux. Il n'a pas été possible de retirer des solutions alcooliques, le corps bromé qui s'y trouvait dissous; la solution, trop étendue donnait bien un louche par l'addition de l'eau, mais pas de dépôt.

Action de l'acétate de potasse. Les cristaux ne donnent pas de réaction bien nette lorsqu'on les chauffe avec de l'acétate de potasse; tout le brome n'est pas enlevé, même en portant la température jusque vers 140° , il reste après l'expérience un liquide contenant du brome et qui se dissout dans l'eau, l'alcool absolu et l'éther, et dont les analyses ne conduisent à aucune formule; on trouve, en outre, mélangée au bromure de potassium, une poudre grisâtre à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et à laquelle l'analyse assigne la même formule que celle du butylène bibromé liquide, ce qui permet de supposer qu'elle est une modification isomérique de ce dernier. M. Regnault avait déjà observé une modification semblable dans l'éthylène bichloré, et M. Sawitsch dans l'éthylène bibromé.

Données de l'expérience :

I.	0,224	de substance	ont donné	0,0435	d'eau	et	8,1895	d'acide carbonique.
II.	0,243	—	—	0,05	—	0,2075	—	—
III.	0,224	—	—	8,3936	de bromure d'argent.			

En centièmes.	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
C =	23,11	23,28	$C^4 = 22,43$
H =	2,15	2,28	$H^6 = 2,80$
Br =	,	74,73	$Br^2 = 74,75$

Les expériences faites pour déterminer la nature du corps bromé n'ayant pas donné des résultats nets et significatifs, j'ai cru devoir instituer d'autres recherches pour éclaircir cette question.

Ces recherches ont eu pour objet :

1° La préparation du bromure de butylène et de ses dérivés bromés;

2° La préparation du carbure d'hydrogène C^4H^6 et de ses composés bromés.

Le bromure de butylène nécessaire à mes opérations a été obtenu en suivant le procédé indiqué au commencement de ce mémoire, en soumettant à la distillation fractionnée le liquide noir au sein duquel s'était formé le dépôt charbonneux d'où j'avais retiré par l'alcool bouillant les cristaux ci-dessus décrits. Le bromure de butylène, d'après mes expériences, passe à la distillation entre 155 et 168° , en dégageant beaucoup de vapeurs d'acide bromhydrique.

La méthode suivie pour obtenir les dérivés bromés du bromure de butylène est celle que M. Regnault a indiquée dans ses belles expériences sur la liqueur des Hollandais et les produits de substitution qui en dérivent.

1° *Butylène bromé.* Le butylène bromé s'obtient en traitant le bromure de butylène par une solution alcoolique concentrée de potasse caustique; on plonge dans l'eau froide le ballon qui contient le bromure de butylène, puis on ajoute par petites portions la solution de potasse, jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. Il se dépose une grande quantité de bromure de potassium; il reste un liquide qui le surnage et qu'on distille au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. Le produit de la distillation, traité par l'eau, laisse déposer un liquide incolore lourd qu'on sépare par décantation et qu'on dessèche sur le chlorure de calcium fondu. Soumis à une nouvelle distillation, fractionnée cette fois, le liquide commence à distiller vers 60° et le thermomètre continue à s'élever lentement jusque vers 100° . Ayant recueilli à part ce qui avait passé de 60 à 75° et de 75 à 90° , ces liquides furent analysés.

Voici les données des expériences :

I. De 60 à 75° : $0,2525$ de matière ont donné $0,109$ d'eau et $0,292$ d'acide carb.
 II. De 75 à 90° : $0,34$ — — — $0,1675$ — — $0,4205$ —

En centièmes.	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone	$31,53$	$33,72$	$C^4 = 35,55$
Hydrogène	$4,79$	$5,90$	$H^7 = 5,18$
			$Br = 59,25$

En comparant ces formules, on voit que les liquides ne sont que des mélanges de propylène et de butylène bromés. Je distillai de nouveau le liquide passant à la température la plus élevée, en ayant soin de ne recueillir que ce qui distillait entre 80 et 92° . J'obtins alors un liquide dont l'analyse répondait au corps cherché.

Données de l'expérience :

0,278 de matière ont donné 0,1445 d'eau et 0,3635 d'acide carbonique.

En centièmes.

C = 35,62

H = 5,77

Le butylène bromé C^4H^7Br , est un liquide incolore, fluide, doué d'une odeur particulière, insoluble dans l'eau et distillant entre 80° et 92°.

2° *Bromure de butylène monobromé* (C^4H^7Br, Br^2). Ce corps s'obtient en traitant un équivalent de butylène bromé par deux équivalents de brome; on place le récipient contenant le butylène bromé dans un mélange réfrigérant, afin que la combinaison de ce corps et du brome se fasse avec modération, puis on ajoute la quantité théorique de ce dernier par petites quantités, en ayant soin d'agiter à chaque addition de brome. La combinaison, dans la première partie de l'opération, se fait avec une grande énergie; on entend un sifflement à chaque addition de brome, et le mélange s'échauffe considérablement. Lorsque le brome est ajouté en entier, on laisse le tout en contact jusqu'au lendemain. Le bromure de butylène monobromé obtenu ainsi est coloré en rouge par un petit excès de brome; on l'en débarrasse en l'agitant avec une solution aqueuse très-étendue de potasse; on décante, on dessèche sur du chlorure de calcium fondu, puis on distille: presque tout le liquide passe entre 208 et 215°, il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique et du charbon reste dans la cornue.

Voici l'analyse et le dosage du brome.

Données des expériences :

0,3525 de matière ont donné 0,075 d'eau et 0,212 d'acide carbonique.
0,424 — — 0,8167 de bromure d'argent.

En centièmes.	Expériences.	Théorie.
Carbone	= 16,40	C^4 = 16,27
Hydrogène	= 2,36	H^7 = 2,37
Brome	= 81,95	Br^3 = 81,35

Le bromure de butylène monobromé est un liquide plus lourd que l'eau, huileux, légèrement coloré en jaune, distillant entre 208 et 215° et se décomposant partiellement à la distillation.

3° *Butylène bibromé* ($C^4H^6Br^2$). Ce corps s'obtient en traitant le bromure de butylène monobromé par une solution alcoolique concentrée de potasse caustique. Il faut avoir soin de refroidir le récipient qui contient le bromure de butylène monobromé et de verser la solution

de potasse par très-petites fractions. Il se dépose à chaque addition de potasse du bromure de potassium, et lorsque le liquide surnageant est très-alkalin, on distille à feu nu; le liquide commence à passer vers 130°, mais le thermomètre ne reste pas stationnaire, il monte lentement jusque vers 160°. Ayant séparé ce qui avait distillé : 1° de 130 à 140; 2° de 140 à 150; 3° de 150 à 160, je fis l'analyse du liquide intermédiaire, comme étant le plus abondant et celui qui pouvait par son point d'ébullition guider plus facilement mes recherches.

Données des expériences :

0,306 de matière ont donné 0,08 d'eau et 0,258 d'acide carbonique.
0,3185 — — 0,383 de bromure d'argent.

En centièmes.	Expériences.	Théorie.
Carbone	= 22,99	$C^4 = 22,43$
Hydrogène	= 2,90	$H^6 = 2,80$
Brome	= 74,16	$Br^2 = 74,76$

Le corps analysé est donc le butylène bibromé : c'est un liquide incolore, mobile, distillant sans altération de 140 à 150°.

4° *Bromure de butylène bibromé* ($C^4H^6Br^2, Br^2$). Ce corps a été obtenu en mélangeant à 5 grammes de butylène bibromé un peu moins de 4 grammes de brome, indiqués par la théorie (3,7 représentant 2 équivalents de brome pour 1 équivalent de butylène bibromé). Cette fois il n'est pas nécessaire de refroidir la fiole dans laquelle se fait l'opération, le brome ne paraît pas avoir une grande tendance à se combiner, et le mélange des deux liquides se fait instantanément sans production de chaleur; mais, en abandonnant ce mélange jusqu'au lendemain, on le trouve pris en masse cristalline, colorée par un excès de brome. On lave ces cristaux avec une solution aqueuse étendue de potasse; on les fait sécher, puis on les dissout dans l'éther ou l'alcool bouillant. On abandonne ensuite la solution à l'évaporation spontanée, et l'on obtient une belle cristallisation de bromure de butylène bibromé. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule $C^4H^6Br^2, Br^2$ qui se déduit des analyses suivantes :

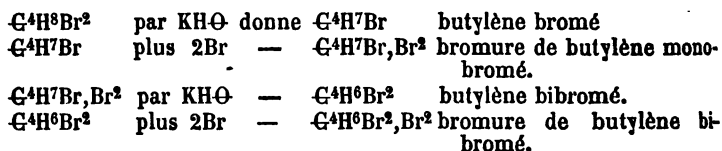
0,3505 de matière ont donné 0,058 d'eau et 0,168 d'acide carbonique.
0,27 — — 0,548 de bromure d'argent.

En centièmes.	Expériences.	Théorie.
Carbone	= 13,07	$C^4 = 12,83$
Hydrogène	= 1,83	$H^6 = 1,60$
Brome	= 86,29	$Br^4 = 85,50$

Le bromure de butylène bibromé est un corps solide cristallisé, inal-

térable à l'air et ne paraissant pas se volatiliser sensiblement à la température ordinaire, même au bout d'un temps très-long, soluble dans l'éther et dans l'alcool chaud et cristallisant de nouveau par le refroidissement. Examiné au microscope, il se présente sous forme de feuilles de fougère ou de dendrites analogues à celles du chlorhydrate d'ammoniaque. Chauffé graduellement dans un tube, il se volatilise en partie vers 120° , mais à mesure que la température s'élève, la masse noircit légèrement, et vers 200° , point où l'opération a été suspendue, le bromure commence à se décomposer, sans qu'on puisse réussir à le fondre.

Voici le résumé des opérations successives par lesquelles j'ai été obligé de passer pour obtenir ce corps.



Enfin, avant de chercher à obtenir l'hydrogène carboné C^4H^6 , j'ai voulu m'assurer qu'il ne prenait pas naissance dans la décomposition de la vapeur d'alcool amylique par la chaleur.

J'ai cherché à constater ce fait en faisant passer les gaz provenant de cette décomposition à travers une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal avant de les combiner au brome. Comme cette solution cuivrique possède la propriété de former des combinaisons insolubles avec les hydrocarbures de la formule $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$, si l'hydrogène carboné C^4H^6 se formait dans la circonstance indiquée ci-dessus, on devrait le retrouver dans cette solution, et les bromures formés ne devraient point contenir de cristaux en dissolution. Mais les faits ne se passent pas ainsi, c'est le contraire qui a lieu; la liqueur ammoniacale ne retient qu'un peu d'acétylène, et la distillation fractionnée des bromures donne approximativement la même quantité de cristaux.

Ainsi l'expérience précédente et les différences qui existent entre le bromure de butylène bibromé et les cristaux décrits au commencement de ce mémoire, font voir que si ces derniers sont un produit de substitution du bromure de butylène, ils ne sont cependant pas identiques avec le bromure de butylène bibromé, et qu'on doit les considérer comme un isomère de ce dernier.

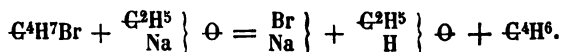
On peut donc admettre que le brome en réagissant sur les bromures formés produit principalement des bromures bromés solides, très-

solubles dans les bromures liquides et dont on ne peut les séparer que par la distillation. Mais ces bromures bromés, comme on l'a vu pour les cristaux, commencent à se décomposer lorsque la température approche de 135 à 140°; de plus ils se volatilisent lorsqu'on les chauffe avec précaution. Ces faits, je crois, expliqueraient ce qui se passe lorsqu'on cherche à séparer par distillations fractionnées les bromures d'éthylène, de propylène, etc. En effet, quand on approche de 150°, il se dégage une grande quantité d'acide bromhydrique accompagné d'un corps volatil piquant fortement les yeux, et le liquide contenu dans l'appareil distillatoire, noircit considérablement. Cette phase de l'opération doit être attribuée à ce qu'une partie des bromures bromés se décomposent en charbon et en acide bromhydrique, et à ce que ce dernier entraîne avec lui une petite quantité de cristaux non décomposés. Enfin cela expliquerait aussi les proportions relativement si faibles de bromure de butylène obtenu dans cette opération, comparées à celles des bromures d'éthylène et de propylène.

Il est bien entendu, du reste, que dans cette dernière supposition je me mets en dehors des conditions physiques de l'expérience, conditions qui peuvent varier et très-probablement modifier les proportions relatives des différents hydrogènes carbonés produits, tels que le degré de température du tube de porcelaine, la vitesse avec laquelle passe la vapeur d'alcool amylique, les fragments de verre ou de porcelaine dont on peut remplir en partie le tube afin d'augmenter la surface de chauffe, etc.

2° Comme complément de ces recherches, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'obtenir l'hydrogène carboné C^4H^6 et d'étudier ses combinaisons avec le brome.

J'ai suivi pour sa préparation le procédé que M. Sawitsch a indiqué pour obtenir l'allylène : en effet, en traitant le butylène bromé par l'éthylate de soude à la température de l'eau bouillante, pendant quelques heures, il se produit du bromure de sodium, de l'alcool et l'hydrogène carboné cherché. L'équation suivante rend compte de cette réaction.



Cet hydrogène carboné est liquide au-dessous de 15°, et il se volatilise avec rapidité s'il n'est maintenu dans la glace. Il possède une odeur très-forte légèrement alliagée, il brûle avec une flamme éclairante fuligineuse; il bout vers 18°, et distille entre 18 et 24° : sa densité de vapeur a été trouvée de 1,936; la densité calculée est de 1,868.

La légère différence qui existe entre ces deux chiffres provient d'une

petite quantité de bromure entraîné pendant la distillation de l'hydrogène carboné; pour l'en débarrasser, il aurait fallu le chauffer avec un peu de sodium, opération qui n'a pu être exécutée à cause de la faible quantité d'hydrogène carboné que j'avais à ma disposition.

Voici les données de l'expérience, faite d'après la méthode de Gay-Lussac :

0^{gr},2302 de substance;

Température du bain, 85°;

Volume occupé par la vapeur, 142 centimètres cubes;

Hauteur du mercure dans la cloche, 126^{mm};

Hauteur du baromètre, 762^{mm},7.

L'analyse élémentaire de cet hydrogène carboné a fourni des chiffres un peu éloignés de ceux qu'indique la théorie, néanmoins j'ai cru devoir en donner les résultats, parce que les différences proviennent, ainsi que je viens de le dire, de la présence d'une petite quantité de brome, et que d'ailleurs ils se rapprochent assez de la théorie pour faire voir qu'on n'a point obtenu un autre corps.

Voici les données de l'expérience :

0,1395 de substance ont donné 0,146 d'eau et 0,412 d'acide carbonique.

En centièmes.	Théorie.
C = 84,73	C ⁴ = 88,88
H = 11,44	H ⁶ = 11,11

On voit par ces expériences et par celles que je vais décrire, que le carbure d'hydrogène dont il s'agit est nouveau et qu'il appartient à la série de l'acétylène et de l'allylène : je propose de le nommer *crotonylène* pour rappeler ses liens de parenté avec l'acide crotonique autrefois découvert par mon père et M. Pelletier. Cet acide, dont la composition est exprimée par la formule C⁴H⁶O², peut être envisagé en effet comme un produit d'oxydation du carbure d'hydrogène C⁴H⁶, et il existe entre ce carbure et l'acide crotonique la même relation qu'entre l'éthylidène (radical de l'aldéhyde) et l'acide acétique :

C ⁴ H ⁶	C ⁴ H ⁶ O ²
Crotonylène.	Acide crotonique.
C ² H ⁴	C ² H ⁴ O ²
Éthylidène.	Acide acétique.

Action du brome. Le brome se combine avec une grande énergie à l'hydrogène carboné C⁴H⁶. La combinaison se fait en ajoutant le brome goutte à goutte dans l'hydrogène carboné liquide et en maintenant dans un mélange de glace et de sel le vase où se fait l'opération. On

obtient ainsi un liquide plus lourd que l'eau, qu'on débarrasse du brome en excès en le lavant avec un peu d'eau potassée; on le dessèche ensuite sur du chlorure de calcium fondu, et on le distille. Le bromure passe entre 148 et 158°, en dégageant un peu d'acide bromhydrique et en laissant un dépôt de charbon. Il est représenté par la formule



déduite des analyses suivantes :

0,287 de substance ont donné 0,083 d'eau et 0,238 d'acide carbonique.
0,229 — — 0,4047 de bromure d'argent.

En centièmes.
C = 22,62
H = 3,21
Br = 75,11

Théorie.
 $C^4 = 22,49$
 $H^6 = 2,80$
 $Br^2 = 74,76$

Comme on le voit, ce bromure est une combinaison de 2 équivalents seulement de brome avec l'hydrogène carboné C^4H^6 . Mais si on le laisse en contact pendant plusieurs jours avec un excès de brome, on voit bientôt se former des cristaux qu'on peut obtenir blancs en les purifiant convenablement, et dont la cristallisation est analogue à celle du bromure de butylène bibromé.

J'ai eu à ma disposition une si petite quantité de ces cristaux que je n'ai pu les purifier aussi complètement que je l'aurais voulu, ni en faire l'analyse élémentaire; j'ai cependant pu doser le brome.

Voici les données de l'expérience :

0,147 de substance ont donné 0,3015 de bromure d'argent.

En centièmes.
Br = 87,14

Théorie.
 $Br^4 = 85,56$

Quoique ces nombres s'accordent aussi bien avec la formule $C^4H^4Br^4$ qu'avec la formule $C^4H^6Br^4$, je préfère néanmoins la dernière, par la raison que je n'ai point observé de dégagement d'acide bromhydrique pendant la formation des cristaux et qu'ils ont pris naissance dans des conditions semblables à celles où se sont produits les cristaux de bromure de butylène bibromé.

Il semble donc que le brome forme deux combinaisons différentes avec l'hydrogène carboné C^4H^6 , l'une liquide, le bibromure, l'autre cristallisée, le tétrabromure. Je rappellerai que dans la série acétylique M. Berthelot a signalé un bromure contenant 2 équivalents de brome, et M. Reboul un bromure en contenant 4.

Quoique l'étude des deux bromures que j'ai obtenus dans la série

C^2H^{2a-2} , correspondant à la série butylique, soit insuffisante, les quelques faits que j'ai pu observer tendent à me prouver qu'il n'y a pas identité entre les bromures obtenus avec l'hydrogène carboné C^4H^6 et les corps qui leur correspondent dans la série butylique. Ainsi le butylène bibromé distille entre 140 et 150° sans se décomposer, le bromure obtenu avec l'hydrogène carboné C^4H^6 passe à la distillation de 148 à 158° , en dégageant de l'acide bromhydrique et en laissant un dépôt de charbon.

Le bromure de butylène bibromé et les cristaux du bromure décrit au commencement de ce mémoire, abandonnés dans une capsule à la température ordinaire, ne se volatilisent pas sensiblement (j'en ai conservé pendant plus de six mois dans ces conditions); le bromure cristallisé obtenu avec le crotonylène, abandonné dans les mêmes circonstances, s'est volatilisé complètement au bout de dix à douze jours.

J'aurais désiré établir par d'autres expériences l'isomérisie de ces différents bromures, mais la matière première, si difficile à obtenir, m'a fait défaut, et ces faits ne pourront être éclaircis que quand j'aurai de nouveau du bromure de butylène à ma disposition.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

Sur un nouveau mode de formation des acides anhydres,
par M. H. GAL, ancien élève de l'École polytechnique.

L'éther chlorhydrique, en réagissant sur les oxydes et les sulfures métalliques, donne, comme on le sait, naissance à l'éther ordinaire et au sulfure d'éthyle; ses divers homologues se comportent exactement de la même manière.

Ces recherches m'amenèrent naturellement à rechercher comment les chlorures d'acide se comporteraient dans des circonstances analogues.

Je ne parlerai dans cette note que de l'action des oxydes métalliques sur les chlorures d'acétyle et de benzoïle, me réservant d'étudier plus tard l'action des sulfures sur ces mêmes corps.

Si l'on verse du chlorure d'acétyle sur de la chaux pulvérisée et calcinée, la réaction est des plus vives. Celle-ci devient même incandescente, lorsqu'on fait intervenir une trop grande quantité de liquide.

La réaction est au contraire très-lente et l'oxyde faiblement attaqué, lorsqu'on chauffe de la litharge bien desséchée avec du chlorure d'acétyle à 100 ou à 150° .

Entre ces deux corps dont l'action est ou trop vive ou trop peu éner-

giques il fallait trouver un autre oxyde qui réagit avec plus de régularité sur le chlorure d'acétyle. La baryte caustique remplit parfaitement cette condition.

Si l'on introduit un équivalent de chlorure d'acétyle et un équivalent de baryte dans des tubes que l'on scelle à la lampe, la réaction commence à froid et se trouve achevée complètement après quelques heures d'exposition au bain-marie. Si l'on distille alors le contenu des tubes, la température s'élève rapidement et reste bientôt stationnaire vers 137°. Le liquide qui passe à cette température présente tous les caractères de l'acide acétique anhydre : soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0^{gr},417 de substance ont donné 0^{gr},711 d'acide carbonique et 0^{gr},220 d'eau.

Ce qui correspond à la composition en centièmes

C	46,9
H	5,9

La formule $C^4H^5O^3$ exige :

C ⁴	47,1
H	5,8

L'oxyde de plomb réagit sur le chlorure de benzoïle à la température de 150° ; mais comme précédemment, c'est la baryte caustique qui fournit les meilleurs résultats. Si l'on chauffe entre 140 et 150° parties équivalentes de chlorure de benzoïle et de baryte, la réaction est complète au bout de 20 heures environ. Le liquide retiré des tubes encore chauds ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline ; on constate en même temps la formation d'une grande quantité de chlorure de barium. Les cristaux distillent au-dessus de 300°. Ils ont présenté tous les caractères, ainsi que la composition de l'acide benzoïque anhydre.

0^{gr},358 de substance ont donné 0^{gr},973 d'acide carbonique et 0^{gr},141 d'eau ; ce qui correspond à la composition en centièmes

C	74,1
H	4,3

La formule $C^{14}H^5O^3$ exige :

C	74,3
H	4,4

La formule de la réaction peut s'écrire de la manière suivante :



17. BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les produits d'après les travaux de Gerhardt, qu'il faut admettre dans cette réaction deux temps parfaitement tranchés : dans le premier, le chlorure de barium et de benzoate de baryte réagit sur l'acide benzoïque et le chlorure de benzoyle réagit sur le benzoate de baryte pour engendrer l'acide benzoïque anhydre.

Pour assurer le succès de ces expériences, il faut éviter d'employer les sels hydratés, les acides anhydres étant décomposés dans ces conditions.

Le fait est rapporté à l'École polytechnique dans le laboratoire de M. GARNIER.

Sur quelques nouveaux composés organiques du silicium et sur le poids atomique de cet élément, par MM. C. FRIEDEL et J. H. CRAFFA.

Les chimistes qui admettent, ainsi que l'avaient d'abord supposé Avogadro et Ampère, que les molécules des corps composés occupent à l'état de vapeur un même volume, trouvent dans cette hypothèse un moyen facile de déterminer le poids atomique des éléments dont on connaît des combinaisons volatiles. On sait tout le parti que Gerhardt a tiré de cette idée en l'appliquant aux composés organiques, et dans ces derniers temps plusieurs chimistes, en particulier M. Cannizzaro et M. Wurtz, l'ont étendue aux composés minéraux et en ont déduit un ensemble de poids atomiques qui ont l'avantage de s'accorder avec les nombres proportionnels thermiques et de se prêter en même temps, de la manière la plus simple, à représenter les réactions des corps et à faire ressortir leurs analogies.

Les applications de cette hypothèse sont devenues possibles dans un grand nombre de cas où elles ne l'étaient pas précédemment par les procédés qui ont fourni à MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost les densités de vapeur d'un grand nombre de corps volatils à une haute température. Toutefois, il ne faut pas oublier qu'un certain nombre de composés ont refusé jusqu'ici de se laisser ramener à la règle commune, et d'un autre côté, cette règle n'étant au fond qu'une hypothèse physique, il est indispensable d'appuyer autant que possible les poids atomiques qu'on en déduit sur des preuves chimiques. Il n'est pas nécessaire d'ajouter que dans le cas où ces preuves s'accordent avec l'hypothèse, elles viennent lui donner une nouvelle force.

Nous nous sommes proposé de chercher pour le silicium de pareilles raisons chimiques, et il nous a semblé que les éthers siliciques offraient pour cela un excellent point de départ.

On sait combien peu les chimistes ont été d'accord jusque dans ces derniers temps sur le poids atomique du silicium. Les formules SiO , SiO^3 , SiO^2 ont été adoptées successivement pour la silice et continuent encore à être employées. La première avait été proposée par M. Dumas à cause de la simplicité de l'hypothèse qui regarde le chlorure de silicium, comme renfermant 1 volume de chlore et 1 volume de vapeur de silicium condensés en 1 volume. C'est celle qu'a admise Ebelmen dans son mémoire si remarquable sur les éthers siliciques; il y trouvait le moyen d'exprimer de la manière la plus simple la composition du silicate d'éthyle qui devenait alors $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}, \text{SiO}$.

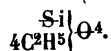
La formule SiO^3 avait été appuyée par Berzelius sur l'analogie qu'il trouvait entre la composition du feldspath orthose et celle de l'alun, et sur les rapprochements que l'on peut établir entre l'acide silicique et l'acide borique.

Quant à la dernière, SiO^2 , proposée par Gmelin, elle est la plus généralement adoptée maintenant, et les beaux travaux de M. Marignac sur les fluosilicates, n'ont pas peu contribué à la faire prévaloir.

Mais quel est le poids atomique que nous déduirons de l'hypothèse d'Ampère? Si nous supposons $\text{H}^2 = 2$ volumes, 2 volumes de chlorure de silicium renfermeront 4 volumes de chlore ou Cl^4 , et par conséquent en poids pour 142 de chlore 28 de silicium; en admettant que le chlorure de silicium ne renferme que 1 molécule de silicium, le poids atomique du silicium sera $\text{Si} = 28$.

C'est à M. Odling (1) que revient l'honneur d'avoir le premier tiré cette conclusion et d'avoir formulé la silice SiO^2 ($\text{Si} = 28$, $\text{O} = 16$). Gerhardt avait bien déjà quadruplé la formule de l'éther silicique en la rapportant à 4 volumes de vapeur ($\text{H} = 2$ volumes), mais il avait sans doute reculé devant le changement du poids atomique du silicium par les mêmes motifs qui lui ont fait conserver dans les trois premiers volumes de son Traité les anciens équivalents pour le carbone et l'oxygène.

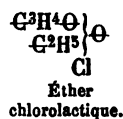
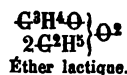
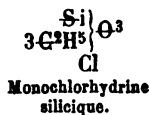
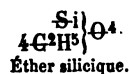
Si le poids atomique du silicium est $\text{Si} = 28$ et la formule du chlorure de silicium SiCl^4 , celle de l'éther silicique devient



Cela étant, on pourra remplacer dans l'éther silicique $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$, c'est-à-dire le quart de l'éthyle qu'il contient plus O , par 1 atome de chlore,

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. 1, p. 45. *Philosophical magazine*, t. XVIII, p. 368.

pour former ainsi une monochlorhydrine de l'éther silicique ou un éther chloro-silicique présentant avec l'éther silicique les mêmes relations que l'éther chlorolactique avec l'éther lactique (lactate diéthylique).



C'est en effet ce qui a lieu. En chauffant à 150 ou 160°, pendant une demi-heure, dans des tubes scellés 43 grammes de chlorure de silicium avec 44 grammes de silicate d'éthyle, nous avons obtenu un produit qui n'a commencé à distiller que vers 145° et dont la plus grande partie a passé entre 153° et 158°. La partie recueillie entre 156 et 157° a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Théorie $\left(\begin{array}{c} \text{Si} \\ \\ 3\text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \bigg\} \text{O}^3 \right)$ Cl
C	36,06	36,27
H	7,46	7,56
Si	13,95	14,10
Cl	18,11	17,88

Les portions recueillies un peu plus bas ont donné une proportion plus grande de chlore, ce qui s'explique par l'existence probable d'une dichlorhydrine. La partie bouillant de 151,5 à 153°,5 contenait :

Si	14,00	Cl	20,83
----	-------	----	-------

et la partie bouillant de 154,5-156°

Si	14,18	Cl	19,32
----	-------	----	-------

D'après ces nombres et aussi d'après les quantités de liquide qui distillent aux diverses températures, le point d'ébullition de la monochlorhydrine de l'éther silicique nous paraît devoir être situé vers 156° plutôt que plus haut.

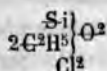
Nous avons trouvé pour la densité de vapeur de ce corps 7,05. La théorie demande 6,87.

L'éther chlorosilicique forme un liquide limpide, ne fumant pas à l'air, mais se décomposant rapidement par l'action de l'air humide et de l'eau, en donnant de l'acide chlorhydrique et de la silice. Il réagit facilement sur l'alcool en régénérant l'éther silicique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Les dosages de chlore et de silice ont été faits en décomposant le produit par l'ammoniaque alcoolique, distillant pour chasser l'alcool, chauffant fortement la fiole afin de rendre la silice plus facile à laver, recueillant sur un filtre et dosant le chlore dans les eaux de lavage. L'alcool en distillant entraîne une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque que l'on retrouve en évaporant l'alcool et en reprenant le résidu avec quelques gouttes d'eau.

L'éther monochlorosilicique s'obtient aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther silicique lorsqu'on distille ces deux corps ensemble. Il se produit en même temps une petite quantité d'oxychlorure de phosphore et d'autres produits phosphorés plus volatils. Avec un excès de perchlorure on obtient un corps qui est probablement la dichlorhydrine



et que nous nous occupons à isoler.

Le chlorure d'acétyte réagit aussi sur l'éther silicique lorsqu'on le chauffe avec lui pendant une heure environ à 170 ou 180°, et donne de l'éther acétique et de la monochlorhydrine. La réaction est assez nette pour que 40 grammes d'éther silicique et 24 grammes de chlorure d'acétyte aient fourni 25 grammes d'éther acétique presque pur bouillant entre 75 et 80°. La température s'est élevée rapidement à 145° et presque tout a passé à la distillation entre 135 et 138°.

Une analyse du produit recueilli entre 155 et 157° a donné :

C	=	36,55
H	=	7,74

Cette réaction avait été tentée dans le but d'obtenir un acéto-silicate d'éthyle, mais il ne s'est pas formé trace d'un pareil composé.

L'éther chlorosilicique nous a fourni le moyen de préparer un éther silicique mixte. En distillant simplement 1 équivalent de chlorhydrine avec 1 équivalent d'alcool amylique, on voit le thermomètre s'élever rapidement jusque vers 205°, et entre cette température et celle de 230° la majeure partie du liquide passe à la distillation.

La partie recueillie entre 216 et 225° a donné à l'analyse :

			Théorie	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ 3\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^3\text{H}^{11} \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{O}^4 \end{array} \right\}$
C	=	52,74		52,80
H	=	10,13		10,40

Une autre portion recueillie entre 223 et 230° renfermait :

$$\text{Si} = 10,8$$

$$(\text{Théorie : Si} = 11,2)$$

Le produit obtenu est donc bien de l'éther silicique dans lequel le quart de l'éthyle est remplacé par de l'amyle. Il ressemble à l'éther silicique, mais est plus difficilement décomposable par l'ammoniaque alcoolique. Il possède une faible odeur rappelant celle des produits amyliques.

L'existence des deux éthers dont nous venons de décrire la préparation et quelques-unes des propriétés, nous semble un argument puissant en faveur du poids atomique du silicium déduit de la densité de vapeur du chlorure $\text{Si} = 28$.

Sur un ouvrage de M. Pietro Piazza intitulé : *Formole atomistiche i tipi chimici*, par M. A. NAQUET.

Ayant été chargé par M. Wurtz de faire l'analyse de cet ouvrage, dont l'auteur lui avait envoyé un exemplaire, j'ai trouvé qu'il contient une exposition très-claire et très-méthodique des théories auxquelles sont raliés un grand nombre de chimistes modernes.

Ces théories n'étant pas nouvelles, je ne les passerai pas en revue. Je m'arrêterai seulement sur une méthode que donne M. Cannizzaro pour déterminer les poids atomiques et que j'ai trouvé exposée dans le travail de M. Pietro Piazza.

M. Cannizzaro a voulu déduire le poids atomique des corps non plus de leur chaleur spécifique mais de celle de leurs combinaisons.

Partant de ce fait connu que dans les corps composés chaque atome conserve sa capacité calorifique, il en conclut que le poids moléculaire d'un corps composé multiplié par sa chaleur spécifique doit donner un produit égal à 2, 3, 4. . . n fois le nombre constant que donne la chaleur spécifique d'un corps simple multiplié par son poids atomique; suivant que ce composé contient 2, 3, 4. . . n atomes.

Cherchons d'après ce principe à établir le poids atomique du mercure et partons du protochlorure de ce métal.

Si l'on fait $\text{Hg} = 100$, la formule de ce protochlorure $= \text{Hg}^2\text{Cl}$. Si l'on fait $\text{Hg} = 200$, la formule de ce composé devient HgCl . Dans le premier cas, sa molécule contient 3 atomes; dans le deuxième cas il en contient 2 seulement. Pour résoudre la question nous multiplierons l'équivalent du protochlorure de mercure par sa valeur spécifique, le produit sera sensiblement le triple du nombre 6,66 qui représente la chaleur spécifique des atomes.

Cette méthode peut être utile dans les cas surtout où le corps simple possède des états allotropiques divers dont la chaleur spécifique est différente. J'ai cru utile d'en donner un résumé succinct à l'occasion de l'ouvrage de M. Pietro Piazza.

Sur les toluènes bi- et trichlorés, par M. A. NAQUET.

Dans ma dernière communication, j'avais, entre autres résultats, qu'en faisant agir la potasse alcoolique sur le toluène bichloré, j'avais obtenu un chlorure dont la formule est $C^6H^{11}ClO$. J'ajoutais que le toluène bichloré dont je m'étais servi contenant un peu de toluène monochloré, j'avais obtenu des produits inférieurs volatils vers 188° et qui étaient presque entièrement formés par l'éther mixte $\left. \begin{matrix} C^7H^7 \\ C^8H^8 \end{matrix} \right\} O$ déjà décrit par M. Cannizzaro.

M. Cahours ayant annoncé que dans l'action de la potasse alcoolique sur le chlorobenzol il se forme de l'essence d'amandes amères, je me suis demandé si les produits inférieurs dont je viens de parler n'en contiendraient pas. A cet effet, je les ai agités avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude; j'ai obtenu ainsi quelques cristaux. Mais ceux-ci, décomposés par un carbonate alcalin, ne m'ont pas fourni une quantité de liquide suffisante pour l'analyse; néanmoins ce liquide possédait manifestement l'odeur de l'essence d'amandes amères.

J'ai répété mon expérience à la température de l'ébullition de l'alcool, et cette fois le bisulfite de soude ne m'a plus rien permis d'isoler.

Aussi il est évident qu'en se plaçant dans des conditions favorables le toluène bichloré peut, en réagissant sur la potasse alcoolique, donner de l'essence d'amandes amères; mais il ressort de mes expériences, comme de celles de M. Beilstein, que c'est là le cas le plus rare, et que dans tous les cas l'essence d'amandes amères ne se forme pas en grande quantité.

Les résultats de M. Cahours, mis en regard des miens, prouvent-ils seulement que les conditions de l'expérience (température, concentration des liqueurs, etc.) ont été différentes, ou conduisent-ils à admettre une différence entre le chlorobenzol et le toluène bichloré? Quoiqu'on ne puisse rien affirmer sur ce point, je pencherais pour la seconde hypothèse. Jamais, en effet, je n'ai vu le toluène bichloré se transformer à l'air en acide benzoïque, et, comme M. Cahours, j'ai vu cette transformation s'opérer avec le chlorobenzol.

Avant de terminer, je dirai un mot d'un résultat négatif que j'ai obtenu avec le toluène trichloré; j'espérais le transformer en acide benzoïque par l'action de l'eau à une température de 150 à 200°. Cette expérience a complètement échoué.

Tout négatif qu'il est, le résultat a son importance. Dans ma dernière communication j'annonçais que, sous l'influence de la potasse alcoolique, le toluène trichloré se transforme en benzoate de potasse. J'en concluais que, probablement, le toluène trichloré est identique avec un composé de même formule obtenu par MM. Schischkof et Rosing en faisant agir à 200° le perchlorure de phosphore sur le chlorure de benzoyle.

Le fait que je communique aujourd'hui à la Société me porte à admettre que l'identité que je supposais exister entre ces deux corps n'existe pas. En effet, le composé de MM. Schischkoff et Rosing se transforme en acide benzoïque sous l'influence de l'eau chauffée à 150°, ainsi que ces auteurs l'ont annoncé.

Sur la constitution chimique de l'acide mellique et de ses dérivés,
par M. C. WELTZIEN.

Dans son mémoire sur la constitution chimique de l'acide mellique, de l'acide paramidique et de l'acide euchronique (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxv, p. 201), M. Kolbe s'exprime ainsi :

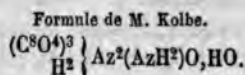
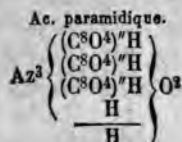
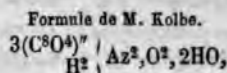
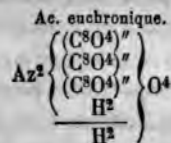
« Quels sont les éléments constitutifs de l'acide carbonique et à quelle classe de composés appartiennent-ils? C'est ce qu'on ignore, et même aucun essai n'a été tenté de les rattacher à l'acide mellique et à l'acide euchronique par une liaison simple. M'étant occupé de ces matières à l'occasion de la rédaction de mon Traité, j'ai été conduit à rassembler tous les matériaux concernant cette question et à les étudier au point de vue de la constitution chimique des composés dont il s'agit. »

Je me suis trouvé moi-même dans une situation analogue, lorsqu'il y a cinq ans environ j'ai rédigé mon *Tableau systématique des combinaisons organiques* (1), et les formules que j'ai données dans cet ouvrage (p. 196 et 199) pour l'acide euchronique et l'acide paramidique, sont les mêmes que celles que donne M. Kolbe, à cela près que j'ai employé la notation typique, tandis que ce chimiste s'est servi de la notation qui lui appartient en propre et dont il use tout seul. J'ai

(1) C. Weltzien, *Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen Braunschweig*, 1860.

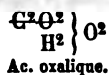
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

nommé l'acide paramidique *acide triamimellique*, M. Kolbe le nomme *acide euchronamique*.

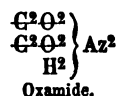


Je pense donc que l'assertion susénoncée de M. Kolbe n'est point justifiée. Les notes ajoutées à la page 198 de mon livre prouvent que je me suis appliqué à une étude attentive de tout ce qui avait été publié sur ces corps, et que j'ai cherché à mettre en évidence les relations qui les lient. Si ce chimiste distingué avait pris la peine de jeter les yeux sur mon ouvrage, il se serait épargné à lui-même un travail inutile et à moi le devoir pénible de cette réclamation.

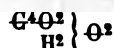
M. Kolbe exprime l'opinion que la paramide constitue la vraie forme de l'acide mellique et offre avec celui-ci les mêmes relations que l'acide oxalique avec l'oxamide.



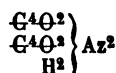
Ac. oxalique.



Oxamide.

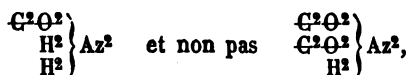


Ac. mellique.



Paramide.

Mais ce rapprochement n'est pas exact, car l'oxamide est

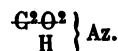


à moins que M. Kolbe ne désigne sous le nom d'oxamide un autre corps que l'oxamide de tous les autres chimistes.

La paramide est l'imide de l'acide mellique et le dérivé correspondant de l'acide oxalique n'est pas connu.



Paramide.



Imide oxalique.

D'après cela la duplication de la formule de la paramide n'est pas justifiée; car ce corps dérive d'une molécule de mellate acide d'ammonium $\left. \begin{matrix} \text{C}^4\text{O}^2 \\ \text{H}_2\text{AzH}^4 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$.

Carlsruhe, 7 mars 1863.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Recherches sur les affinités. Sur la limite de combinaison entre les acides et les alcools, par MM. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES (1).

Toutes les fois qu'on met en présence un acide et un alcool, leur combinaison s'effectue et donne naissance à de l'eau et à un éther composé. A mesure que la proportion de celui-ci augmente, l'action se ralentit en se rapprochant d'un terme fixe avec lequel elle finit par ne plus offrir aucune différence sensible à l'expérience.

Ce terme fixe ne répond pas à une saturation complète de l'acide par l'alcool, quelles que soient leurs proportions relatives. Quand ce terme est atteint, il subsiste un mélange désormais invariable des quatre corps suivants : alcool, acide, éther neutre et eau.

I. La limite dépend des proportions relatives d'alcool, d'acide et d'eau qui sont en présence. Pour un même système, elle est pour ainsi dire indépendante de la température et de la pression, pourvu que ce système demeure liquide en totalité ou à peu près.

L'état de dissolution dans un liquide *étranger à la réaction*, tel que l'acétone ou l'éther, ne modifie pas la limite de la combinaison.

II. *Action des acides sur les alcools à équivalents égaux (sans addition d'eau).*

La limite représente la proportion centésimale d'acide neutralisé.

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 393. Mars 1863.

CHIMIE GÉNÉRALE.

1^o Acides monobasiques.

Systèmes expérimentés : alcools (série $C^{2n}H^{2n+2}O^2$).

		Conditions de l'expérience.		
		Durée.	Température.	Limite.
Alcool ordinaire et acide acétique		42 h.	170°	66,5
— — butyrique		28	200	70,2
— — valérique		43	210	65,8
— — stéarique		24	210	72,0 envir.
— — benzoïque		20	200	66,5
Alcool méthylique et acide acétique		29	200	67,5
— — valérique		22	200	65,9
— — benzoïque		20	200	64,8
Alcool amylique et acide acétique		43	210	68,2
— — butyrique		42	170	70,7
— — valérique		30	210	69,7
— — benzoïque		21	210	70,0
Alcool éthylique et acide acétique		10	200	68,4
— — valérique		110	230	72,8

Autres séries.

Alcool mentholique $C^{20}H^{30}O^2$ et acide acétique,		114 h.	1
— campholique $C^{20}H^{30}O^2$	—	43	1
— benzoïque $C^{14}H^{18}O^2$	—	43	210
— cholestérique $C^{32}H^{44}O^2$	—	43	210

Alcools polyatomiques.

Glycérine et acide acétique	24 h.	170°	68,7
Glycérine et acide valérique	42	170	71,4
Glycol et acide acétique	114	150	68,8
Erythrite $C^8H^{10}O^8$ (tétratatomique) et acide acétique	114	150	69,5

Ces nombres montrent que les divers acides monobasiques et les divers alcools se combinent suivant une proportion équivalente à peu près constante malgré la diversité de leurs propriétés, et qu'un équivalent d'alcool polyatomique agit sur un équivalent d'acide comme un équivalent d'alcool monatomique.

Pour décider la question de savoir si les légères différences entre les limites ci-dessus doivent être attribuées à la diversité des propriétés physiques du système mis en expériences, les auteurs ont opéré sur des systèmes métamères :

Acide acétique et alcool amylique $C^4H^4O^4 + C^{10}H^{12}O^2$.

Acide valérique et alcool éthylique $C^{10}H^{10}O^4 + C^4H^6O^2$.

Voici les résultats :

Systèmes.	Températ.	Durée.	Volume du tube correspondant à 1 gr. du mélange.	Limite.
{ Amyl-acétique	210°	43°	3,7	65,6
{ Ethyl-valérique	210	43	2,8	68,2
{ Amyl-acétique	210	43	14,5	69,6
{ Ethyl-valérique	210	43	13,3	72,4

Ces systèmes sont
en partie gazeux.

On voit que les limites sont sensiblement différentes et que leur différence quoique faible a cependant quelque chose de spécifique. La même conclusion peut être tirée des couples métamères suivants : méthyl-valérique et éthyl-butyrique, éthyl-benzoïque et benzyl-acétique, éthyl-sébacique et amyl-succinique.

Acides polybasiques.

Systèmes expérimentés : acides bibasiques + $2C^4H^6O^2$ (sér. $C^{2n}H^{2n}-2O^2$).

Conditions de l'expérience.			
	Durée.	Température.	Limite.
Alcool ordinaire et acide succinique	26 h.	200°	65,7
— — pyrotartrique	22	200	67,2
— — subérique	22	140	65,7
— — sébacique	22	200	66,3
— — oxalique, entre 60 et 70			
Alcool méthylique et acide succinique	22	200	66,1
Alcool amylique et acide succinique	21	210	65,2
Glycérine et acide succinique	114	150	71,2
Alcool ordinaire et acide tartrique	22	140	66,6

Acides tribasiques + $3C^4H^6O^2$.

Alcool ordinaire et acide citrique	22	140	66,6
------------------------------------	----	-----	------

Dans ces essais, 1 équivalent d'acide bibasique répond à 2 équivalents d'acide monobasique, et 1 équivalent d'acide tribasique joue le même rôle que 3 équivalents d'acide monobasique.

D'après ces nombres, les limites relatives aux acides polybasiques sont plus voisines encore les unes des autres que celles des acides monobasiques. Ces dernières répondent d'ailleurs à peu près à la même proportion d'acide neutralisé.

Cette proportion presque identique d'éther formé dans les systèmes d'équivalents les plus divers, est un fait fondamental. Les idées d'affinité particulières et individuelles auxquelles on était accoutumé à faire jouer un si grand rôle dans l'éthérification, doivent faire place désormais à une notion d'équilibre très-simple et qui dépend principalement des équivalents.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Recherches chimiques, par MM. J. LEWENTHAL
et E. LENNSEN (1).

Les auteurs se sont proposé d'étudier les lois des affinités dans certaines circonstances particulières. Ils pensent avoir trouvé un moyen de mesurer l'action des acides sur les sels des mêmes acides en dosant la quantité de sucre transformée en glucose, à une certaine température et dans un temps donné, par une proportion connue d'acide, en présence d'une proportion également connue de sel.

Pour cela, ils ont commencé par étudier l'action de divers acides sur le sucre : ils ont constaté que la quantité de glucose formée croît proportionnellement au volume d'acide employé ; qu'elle croît aussi proportionnellement à la masse de sucre ; qu'elle décroît avec la concentration du mélange, et cela proportionnellement quand la liqueur a atteint un certain degré de dilution. En ce qui concerne le temps, dans certaines expériences l'action de l'acide sur le sucre a été d'abord croissante, puis décroissante, et dans d'autres constamment décroissante avec la durée. L'élévation de la température augmente toujours l'action de l'acide.

Les divers acides n'agissent pas avec la même énergie sur le sucre, et l'action paraît être d'autant plus grande que l'équivalent de l'acide est moindre. Pour les acides monobasiques, à équivalents égaux, leur action est la même. Deux acides mélangés transforment en glucose autant de sucre que s'ils agissaient chacun à part.

Les sels neutres des acides monobasiques sont sans action sur le sucre. Mais, si l'on ajoute un sel à un acide monobasique l'acidité de ce dernier se trouve exaltée et son action devient plus énergique ; on constate que l'action de l'acide libre croît avec la quantité de sel neutre ajoutée. Quand la proportion d'acide augmente, l'influence du sel diminue. Cette influence diminue ainsi lorsque la durée des expériences augmente. Pour un même temps, elle augmente lorsque la température décroît. Elle dépend aussi de la nature de la base et de l'acide.

Les résultats obtenus avec le sucre ont été confirmés par une série d'expériences faites avec le peroxyde de plomb, avec le peroxyde de nickel et avec l'acide bismuthique.

La réaction de l'acide chlorhydrique étendu sur le peroxyde de plomb n'est pas instantanée ; elle peut être suivie, pas à pas, comme

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 321 et 401. 1862. Nos 6 et 7.

celle des acides sur le sucre, et la présence de sels neutres exerce encore ici la même influence.

Les auteurs expliquent cette influence en admettant que le sel dissous possède une certaine affinité pour l'eau, et enlève à l'acide une portion de l'eau, de telle façon que l'acide, en présence du sel, se trouve comme dans une solution aqueuse plus concentrée.

D'autres expériences ont montré que le perchlorure de fer neutre agit énergiquement sur le sucre, que le chlorure d'aluminium est à peu près sans action, que l'acide borique se comporte, vis-à-vis des acides, comme une base et les sature partiellement, que l'acide arsénieux ne possède pas un pareil pouvoir basique et que son action sur le sucre croît avec la dilution et diminue relativement par l'addition d'acide chlorhydrique.

Pour les acides bibasiques (l'acide sulfurique), la présence d'une certaine quantité de sel neutre diminue leur acidité, sans que la température, le temps, la quantité de sucre paraissent influencer sur cette diminution. Il est bon de rappeler ici que M. Thomson a montré (1), dans un travail sur la chaleur dégagée par la combinaison des bases avec les acides, que l'addition de 1, 2, 3 — 4 équivalents d'acide phosphorique à un équivalent de phosphate de soude, chaque nouvel équivalent d'acide ajouté donne lieu à un dégagement de chaleur. Il a trouvé toutefois qu'il n'en est pas de même avec le sulfate de soude et l'acide sulfurique.

Les auteurs formulent ainsi les conclusions générales de leur mémoire :

- 1° Les acides (hydratés) ont une certaine affinité pour l'eau.
- 2° La dissolution des sels neutres des acides monobasiques dans l'eau s'accomplit en vertu d'une affinité, qui peut contrebalancer d'autres affinités.
- 3° L'eau décompose certains sels des acides monobasiques, comme si elle était elle-même une base.
- 4° Les sels des acides bibasiques ont une certaine affinité pour chaque nouvel équivalent de l'acide qu'on ajoute à la solution et exercent, en vertu de cette affinité, une action de masse spéciale.
- 5° Les bases polyacides perdent leur caractère basique d'autant plus qu'elles renferment plus d'oxygène.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. xci, p. 83.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur un phénomène de diffusion, par M. LENSSEN (1).

Comme confirmation des vues émises dans le travail précédent sur l'action des sels sur les acides monobasiques, M. Lenssen a étudié l'influence du chlorure de sodium sur la diffusibilité de l'acide chlorhydrique. Il a trouvé, comme il s'y attendait, que la présence de ce sel augmente la diffusibilité de l'acide. Il regarde les phénomènes de diffusion comme produits par l'affinité des diverses substances diffusibles pour l'eau.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la catalyse de l'oxygène, par MM. LENSSEN et LEWENTHAL (2).

Dans les analyses volumétriques fondées sur des phénomènes d'oxydation, il se présente certains cas dans lesquels l'oxygène libre dissous dans l'eau intervient; c'est ce qui arrive dans le titrage du protoxyde d'étain par le caméléon minéral; dans d'autres cas, comme celui de l'oxydation du protoxyde de fer par le même agent, cet oxygène ne joue aucun rôle. Cette activité de l'oxygène dans certains cas paraît due à une influence catalytique et à une espèce de polarisation. Ainsi, pour réduire complètement une quantité donnée d'acide chromique, dissous dans de l'eau distillée aérée en présence d'une certaine quantité d'iodure de potassium, il faut une proportion de protochlorure d'étain plus considérable que la théorie ne l'indique, l'oxygène dissous dans l'eau est même absorbé avant que n'ait commencé la réduction de l'acide chromique. L'hyposulfite de soude, au contraire, ne réduit qu'une partie de l'acide chromique dans ces circonstances, et l'oxygène libre ne joue aucun rôle. L'activité de l'oxygène paraît donc provoquée par la présence du protochlorure d'étain, mais il reste à déterminer si elle n'est pas due en même temps à la présence de l'iode, de l'acide chromique et de l'acide iodhydrique.

Les auteurs ont fait une série d'expériences pour éclaircir ce fait, et ils ont trouvé que des quantités croissantes d'acide chlorhydrique en présence d'iodure de potassium, provoquent la décomposition de l'acide

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 416. 1862. N° 7.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 193. 1862. N° 12.

chromique par l'hyposulfite de soude, sans cependant l'amener à fin.

L'oxygène cesse d'être actif lorsque tout l'acide chromique est décomposé.

Lorsque la quantité d'acide iodhydrique augmente, celle de l'oxygène libre absorbé par le protoxyde d'étain augmente aussi; en outre, lorsqu'on titre l'iode par le protochlorure d'étain, en présence de beaucoup d'acide iodhydrique, l'oxygène libre n'agit pas; au contraire, si l'on opère le titrage inverse, l'oxygène agit.

Du moment où, dans une liqueur, il se trouve assez d'acide iodhydrique pour réduire tout l'acide chromique, il y en a aussi une quantité suffisante pour rendre l'oxygène, dissous dans l'eau, apte à s'unir au protochlorure d'étain.

Une petite quantité d'acide iodhydrique, au contraire, suspend cette activité de l'oxygène.

L'oxydation directe du protoxyde d'étain par l'acide chromique rend l'oxygène actif en grande partie; la proportion d'acide chromique employé exerce une grande influence.

La présence de l'acide chlorhydrique n'exerce pas d'influence sensible sur la quantité d'oxygène rendu actif.

Mais cette proportion augmente avec la quantité d'acide chromique et avec celle de protochlorure d'étain. De petites quantités d'acide iodhydrique diminuent la quantité d'oxygène actif. De grandes quantités d'acide iodhydrique provoquent la formation de la combinaison I, SnO , sans que l'oxygène agisse catalytiquement.

Une autre série d'expériences fait voir que l'oxygène indifférent agit catalytiquement lors de l'oxydation du protoxyde d'étain par le permanganate de potasse, l'eau oxygénée, l'ozone et les acides chloreux et hypochlorique, mais qu'il est sans influence lorsque cette oxydation a lieu par le brome, le chlore, l'acide hypochloreux, l'acide iodique, le perchlorure de fer et le bichlorure de cuivre.

Dans l'oxydation de l'acide sulfureux par l'iode, l'oxygène libre n'agit par catalyse sur l'acide sulfureux que lorsque les liqueurs deviennent alcalines.

L'acide sulfureux ne réduit complètement l'acide chromique que s'il se trouve en excès; mais de petites quantités d'acide chromique suffisent pour provoquer l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène libre. Il en est de même du permanganate de potasse.

Cette influence catalytique ne se produit pas dans l'oxydation de l'acide sulfureux par l'acide chloreux, l'acide hypochloreux, l'eau oxygénée et l'ozone.

Dans l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par l'acide, le permanganate de potasse, le chlorure et l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique n'agit pas, mais il y a toujours formation d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Dissociation de l'eau (Suite), par M. H. GARNIER-CHAMPELLE.

L'auteur s'est proposé, dans cette communication, d'expliquer les résultats de la dissociation de l'eau dans l'expérience de M. Grove.

On remplit exactement un tube de porcelaine de 5 à 6 centimètres de diamètre avec des fragments de porcelaine rouge ou brune, on y fait passer un courant rapide d'acide carbonique qui traverse un mélange d'eau maintenue à 30° ou 35° et on chauffe ce mélange de manière que la combustion est activée par un courant d'air passant par un ventilateur ou un soufflet.

On reçoit les gaz dans de longs tubes d'un mètre de hauteur fermés à l'une de leurs extrémités, et remplis d'une dissolution de potasse.

Au bout de 2 heures on obtient 25 à 30 centimètres cubes de gaz explosif qui, dans deux expériences, renfermaient :

Oxygène	44,1	28,5
Hydrogène	35,6	24,9
Oxyde de carbone	12,9	21,7
Azote	6,5	24,4
	100,1	100,4

La dissociation a donc lieu, mais les quantités de gaz sont plus faibles que lorsqu'on emploie un tube poreux. Les raisons en sont : 1° une proportion plus forte de gaz oxygène et hydrogène qui ne sont pas séparés par l'action d'un véritable filre, le tube poreux se trouvant dans les parties moins chaudes de l'appareil.

La totalité du mélange détonant ne se transforme pas en eau par le refroidissement : 1° Parce qu'un mélange explosif se transforme en une grande quantité d'un gaz inerte, acide carbonique, ou même en un gaz incombustible ; 2° surtout par suite de la vitesse avec laquelle le gaz traverse le tube dans les appareils. De cette vitesse dépend la rapidité du refroidissement ou le retour à la température : si elle est grande l'oxygène et l'hydrogène ne se combinent plus lorsqu'ils sont combinés dans une grande masse d'acide carbonique.

Dans l'expérience de M. Grove, le platine fondu ne sert que de contact.

amène autour de lui une petite quantité d'eau à l'état de vapeur. Cette vapeur, fortement chauffée, se décompose partiellement et en proportion de la tension de dissociation qui correspond à la température du platine fondant. La portion dissociée, dont le volume est considérable par rapport à son poids, est brusquement refroidie, parce qu'elle tend à monter à la surface de l'eau, tandis que le platine descend rapidement et la vitesse de ce refroidissement est telle qu'une portion des gaz échappe à la recombinaison.

Dans les gaz ainsi obtenus, il se trouve une grande quantité d'azote. Il est probable que la vapeur d'eau dissociée résiste à la recombinaison sous la double influence de la présence de ce gaz inerte et de la vitesse du refroidissement.

C'est aussi la raison pour laquelle l'auteur n'a pas réussi à dissocier l'eau pure entraînée, sous forme d'un courant rapide de vapeur, dans un tube de platine violemment chauffé. L'eau s'est entièrement reconstituée, d'abord, à cause de l'absence d'un gaz étranger qui déplace en quelque sorte le gaz combustible et, ensuite, parce que la chaleur latente de la vapeur d'eau qui est considérable met un obstacle au refroidissement très-rapide de la masse gazeuse.

Sur la production de l'azotite d'ammoniaque par l'eau et l'air atmosphérique sous l'influence de la chaleur.

par M. C. F. SCHENBEIN (1).

Communication faite à l'Académie royale de Bavière le 14 juin 1862.

On porte un creuset de platine à une température telle qu'une goutte d'eau qu'on y dépose se vaporise, sans prendre la forme sphéroïdale; on verse dans le creuset de l'eau goutte à goutte, en attendant pour ajouter une nouvelle goutte, que la précédente se soit complètement évaporée, et on condense les vapeurs d'eau en les faisant pénétrer dans l'ouverture d'un flacon froid. Quand on s'est procuré ainsi quelques grammes d'eau, on trouve que ce liquide, acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique, bleuit l'empois ioduré.

On peut se procurer de grandes quantités d'une telle eau en chauffant la cucurbite d'un alambic en cuivre, et en y faisant arriver, à l'aide d'un tube plongeant jusqu'au fond, de petites quantités d'eau pure, qui se vaporisent sur-le-champ avec sifflement. Dès que le fond de l'alambic est sec, on renouvelle l'affusion de l'eau et l'on con-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXLIV, p. 1. [Nouv. sér., T. XLVII] Octobre 1862.

tinue ainsi de manière à se procurer de grandes quantités de liquide.

Cette eau ainsi distillée possède les propriétés suivantes :

1° Acidulée par l'acide sulfurique, elle colore immédiatement en bleu foncé l'iodure de potassium amidonné ;

2° Colorée en rouge par une solution de permanganate de potasse, elle se décolore rapidement lorsqu'on chauffe ;

3° Traitée par une quantité relativement notable de potasse caustique, elle dégage assez d'ammoniaque pour qu'une bande de papier de curcuma soit brunie.

Lorsque après avoir ajouté une petite quantité de potasse à de grandes masses de cette eau on évapore à sec, il reste un faible résidu qui possède tous les caractères d'un azotite, tels que dégagement de vapeurs nitreuses par l'addition d'acide sulfurique concentré, décoloration énergique d'une solution de permanganate de potasse additionnée d'acide sulfurique.

Lorsqu'on évapore à siccité de grandes quantités de l'eau dont il s'agit, sans y ajouter préalablement de la potasse, il reste un faible résidu dont la potasse dégage des traces d'ammoniaque.

Tous ces faits démontrent que l'eau dont il s'agit renferme de petites quantités d'azotite d'ammoniaque. Il est à remarquer que la formation de ce sel n'est point constante et qu'elle dépend probablement de conditions de température qu'il est difficile de préciser. Quant à la réaction qui donne naissance à ce sel, elle paraît évidente : les éléments de l'eau s'ajoutent à l'azote de manière à former de l'azotite d'ammoniaque. On sait que la chaleur dédouble ce sel en eau et en azote, il est donc naturel de supposer qu'il peut se former inversement par synthèse. (Voir Sterry Hunt, *Répertoire de Chimie pure*, t. iv, p. 402.)

Si l'azotite d'ammoniaque se forme dans ces circonstances par la combinaison de l'eau avec l'azote sous l'influence de la chaleur, il doit prendre naissance pareillement pendant la combustion des corps dans l'air ; car toutes les conditions d'une telle formation se trouvent réunies dans cette circonstance, savoir : la chaleur et la présence de l'eau et de l'air.

On peut s'assurer qu'il se forme de l'azotite d'ammoniaque par la combustion du charbon. Lorsqu'on dirige les gaz provenant de cette combustion dans un récipient renfermant de l'eau, celle-ci renferme bientôt assez d'azotite d'ammoniaque pour bleuir l'empois ioduré en présence d'un acide.

Il se forme de même de l'azotite d'ammoniaque par la combustion des corps gras, du gaz de l'éclairage, etc. Il s'en échappe de petites

quantités par les cheminées qui livrent passage aux gaz provenant de la combustion du bois. Une éponge imbibée d'eau distillée a été suspendue pendant douze heures dans la partie supérieure d'une telle cheminée. L'eau exprimée s'est montrée neutre et renfermait une petite quantité d'azotite d'ammoniaque en dissolution.

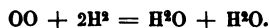
La combustion des charbons de terre paraît aussi donner naissance à ce sel ; seulement, comme elle fournit toujours une petite quantité d'acide sulfureux, celui-ci décompose l'azotite en s'oxydant, et l'acide sulfurique formé se combine avec l'ammoniaque.

Lorsqu'un corps se transforme par la combustion en un acide énergétique, il est évident que celui-ci doit décomposer l'azotite d'ammoniaque et que l'acide azoteux étant déplacé ou même décomposé, l'acide formé doit se combiner avec l'ammoniaque.

Ainsi la combustion du phosphore, celle de l'arsenic, celle du soufre même, donnent lieu à la formation d'une petite quantité d'ammoniaque qui reste unie aux acides énergiques qui ont pris naissance (1).

(1) Nous devons faire remarquer que la formation de petites quantités d'acide azotique (azoteux ?) a été déjà observée par M. Bence Jones dans des circonstances analogues (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. xxxv, p. 176). Ce chimiste a prouvé qu'il se forme de l'acide azotique, non-seulement par la combustion de solutions alcooliques d'ammoniaque, d'urée, de caféine, mais encore par la combustion dans l'air de l'hydrogène, de l'esprit de vin, du charbon, de la cire, du gaz de l'éclairage purifié. La formation de l'acide azotique par la combustion simultanée de l'hydrogène et de l'azote a été constatée depuis longtemps par Cavendish, Lavoisier et Laplace (1785), Berzelius et plus tard par Th. de Saussure, auquel M. Schönbein attribue, par erreur, la découverte du fait. L'azote tout seul s'oxyde dans une atmosphère d'oxygène (Cavendish), même sec (Becquerel et Fremy), sous l'influence de décharges électriques. Mais ce phénomène nous paraît distinct de celui qui fait le sujet de cette note, savoir la production simultanée de l'acide azotique et de l'eau par la combustion d'un mélange d'azote et d'hydrogène. Ce dernier fait et les faits analogues, observés par M. Bence Jones et Schönbein, ont été expliqués en admettant que l'azote est oxydé par *entraînement*. On peut donner à cette explication un sens très-précis, en posant d'abord ce fait que la molécule d'oxygène est formée de 2 atomes. Ainsi le poids atomique de l'oxygène étant 16, son poids moléculaire est 32. L'oxygène libre est donc de l'oxyde d'oxygène, comme l'hydrogène libre (poids moléculaire 2) est de l'hydrure d'hydrogène.

Cela posé, il est évident que l'oxygène *libre* se décompose lorsqu'il se combine avec l'hydrogène, puisque les 2 atomes dont se compose la molécule se séparent :



Si nous supposons maintenant que deux corps combustibles, tels que l'hydrogène et l'azote, s'oxydent en même temps aux dépens d'une molécule d'oxygène, il est évident que si l'hydrogène enlève à la molécule 1 atome d'oxygène, l'autre atome devient libre et peut se porter sur l'azote. Ce second atome d'oxygène est donc en quelque sorte à l'état naissant, ce qui explique la facilité avec laquelle il oxyde l'azote, élément peu oxydable dans les conditions ordinaires.

On peut interpréter d'une manière analogue le fait de la formation de l'acide azotique pendant l'oxydation de divers corps combustibles. M. Schönbein admet qu'il se forme de l'acide azoteux au plutôt de l'azotite d'ammoniaque dans ces

Sur l'existence de l'azotite d'ammoniaque dans les liquides de l'économie animale, par M. SCHENCKEN (1).

L'auteur commence par établir que la présence d'un azotite (2) n'a jamais été constatée dans une humeur de l'économie. Il indique ensuite les expériences ou plutôt l'expérience qu'il a faite pour démontrer la présence de ce sel dans la salive. Lorsqu'on ajoute à quelques grammes de salive quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, ce liquide bleuit d'une manière intense la solution iodo-amidonnée. Cette coloration n'est point constante avec la salive provenant de différentes personnes, et lorsqu'elle se manifeste elle n'offre point toujours la même intensité.

Sur la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'ozone, par M. Van den BROEK (3).

Les ozonides, en général, décomposent l'acide chlorhydrique avec production de chlore et d'eau; les antozonides, au contraire, ne jouissent pas de cette propriété (4). On n'avait pas encore démontré que l'ozone lui-même se comporte comme les ozonides. M. Van den Broek a réussi à fournir cette démonstration en faisant passer dans un tube renfermant de l'or en feuilles, légèrement humecté, de l'ozone, et en même temps les vapeurs dégagées par une solution bouillante d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on emploie l'ozone préparé à l'aide du phosphore, il ne se dissout pas d'or; au contraire, l'ozone provenant de l'électrolyse du mélange de 1 partie d'eau avec 5 parties d'acide sulfurique et une petite quantité d'acide chromique, au moyen d'une pile de Grove de 5 éléments, décompose l'acide chlorhydrique, et le chlore, mis en liberté, dissout une certaine proportion d'or.

L'ozone seul, en l'absence de l'acide chlorhydrique, n'exerce aucune action sur l'or métallique, pas plus que l'acide chlorhydrique seul.

circonstances, et que cette formation a lieu par la synthèse directe de l'azote et de l'eau, sous l'influence d'une température convenable. A. W.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 151. 1862. N° 11.

(2) Nous rappellerons que M. Bence Jones a signalé la présence de l'acide azotique dans l'urine après l'injection de sels ammoniacaux (*Loc. cit.*)

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 317. 1862. N° 13.

(4) Proposition inexacte. Voir à cet égard les remarques de M. Brodie, *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 373. A. W.

Sur l'acide hypoiodeux, par MM. LENSSEN et LÆWENTHAL (1).

Le chlorure d'iode ICl^3 , à l'état anhydre, est incolore, mais il donne avec l'eau une solution *brune* dont il semble naturel d'attribuer la coloration à de l'iode devenu libre; mais, chose singulière, cette solution ne bleuit pas l'empois d'amidon. La solution de ce chlorure dans les alcalis est jaune et colore l'amidon. Faut-il attribuer cette coloration à de l'iode libre ou à un oxyde d'iode?

La solution aqueuse du chlorure d'iode, agitée avec de la benzine, lui cède de l'iode, et la partie aqueuse retient de l'acide iodique ou du chlorure d'iode ICl^3 . C'est précisément la présence de cet acide iodique qui empêche la réaction de l'amidon, comme on peut le constater directement.

La solution alcaline du chlorure d'iode, c'est-à-dire la solution de ICl^3 dans un excès de carbonate de soude, est jaune, rougit la benzine et colore l'amidon; c'est la même solution que l'on obtient en dissolvant l'iode dans un alcali et dans laquelle M. Schœnbein suppose la combinaison IO. Cette solution alcaline renferme, en effet, un oxyde d'iode, accompagné d'iode libre, et qui se décompose immédiatement en donnant de l'acide iodique lorsque cet iode libre est enlevé. Cet oxyde d'iode est décomposable par l'iodure de potassium avec élimination d'iode.

D'après les analyses effectuées avec une solution titrée de protochlorure d'étain, la seule composition possible de cet oxyde est I^3O . Cet oxyde traité par une solution alcaline donne $5\text{I}^3\text{O} = \text{IO}^5 + 4\text{I}$. Il doit être envisagé comme $\text{IO}, 2\text{I}$; sans cet iode, la combinaison IO ne peut exister, et toutes les réactions de la solution de chlorure d'iode s'expliquent, en admettant que l'iode est masqué par l'acide hypoiodeux. La combinaison IO, KO ne peut exister qu'autant qu'il y a 2I en présence, et par l'intervention d'une quantité d'alcali suffisante pour enlever cet iode, ou si l'on enlève celui-ci par un dissolvant, elle se décompose en iodate de potasse et iodure de potassium. L'amidon peut aussi enlever l'iode à cette combinaison, et par conséquent provoquer la décomposition de KO, IO .

Lorsqu'on dissout de l'iode dans un alcali, on donne naissance à la même combinaison $2\text{NaO} + 4\text{I} = \text{NaI} + \text{NaO}, \text{IO} + 2\text{I}$. Ces deux équivalents d'iode ne sont enlevés que lentement par un excès d'alcali, et alors seulement il se forme de l'iodate.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 246. 1862. N° 12.

La solution alcaline d'acide hypoiodéux est décomposée par l'iodure de potassium et l'alcali est mis en liberté : $KI + NaO,IO = NaO + KO + 2I$. Cet alcali ne peut agir sur l'iodé, parce qu'il se trouve constamment en présence d'iodure de potassium qui décomposerait la combinaison NaO,IO à mesure qu'elle se formerait. Il s'établit en quelque sorte une espèce d'équilibre mobile entre ces divers éléments.

Note sur la coloration de la flamme de l'hydrogène par le phosphore et ses états ; spectre du phosphore, par MM. P. CHEMISTOPOLSKY et F. MENDELÉEFF (1).

Les auteurs ont pris un ballon d'un litre environ muni d'un tube à dégagement, à l'extrémité duquel ils ont fixé une pointe en platine. Ils ont produit, dans ce ballon, un dégagement d'hydrogène et après être assurés que la flamme obtenue ne produisait aucune raie dans l'appareil spectral, ils ont introduit une quantité de phosphore à peu près équivalente à celle qui se trouve au bout d'une allumette. L'intérieur de la flamme prend immédiatement, comme on le sait d'après les recherches de MM. Wöhler, Dusart et Blondot, une belle coloration vert émeraude.

Si l'on approche cette flamme de l'appareil spectral, on voit apparaître, à gauche de la raie du sodium, deux raies vertes magnifiques ayant à peu près la même intensité, et une troisième, un peu moins visible, entre les deux premières et celle du sodium.

Le phosphore rouge, les acides phosphoreux et hypophosphoreux fournissent un résultat identique.

Cette réaction est extrêmement sensible.

On voit le parti qu'on peut tirer de ce procédé pour la recherche du phosphore dans les cas d'empoisonnement.

L'odeur particulière de l'hydrogène dégagé par l'action de l'acide sulfurique sur le fer n'est pas due au phosphore, mais à un hydrocarbure; mais la coloration verte de la flamme de l'hydrogène ainsi obtenu est due au phosphore.

Le phosphure de fer préparé, soit en fondant le métal avec un mélange d'os calcinés, de charbon et de sable, soit en attaquant le fer par le phosphore, ne dégage pas d'hydrogène par l'action des acides, le fer étant devenu complètement passif.

Vu la quantité sensible de phosphore entraîné par l'hydrogène lorsqu'on dissout le fer dans un acide, il serait utile d'éviter cette perte dans les analyses.

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 390.

Déterminations microscopiques des formes cristallines de quelques métaux, par M. C. W. ZENGER (1).

L'auteur s'efforce de démontrer dans ce travail que plusieurs métaux, notamment le cuivre et l'or, qu'on avait considérés jusqu'ici comme cristallisant dans le système régulier, appartiennent en réalité au système rhomboédrique. Pour mesurer les cristaux, il s'est servi du microscope au lieu du goniomètre, et au lieu de déterminer directement les angles plans, comme l'a fait M. Frankenheim, l'auteur a préféré mesurer la longueur des arêtes formant le triangle qui renferme l'angle en question.

Voici les résultats auxquels M. Zenger est arrivé, comparés à ceux que M. G. Rose a obtenus avec le goniomètre avec plusieurs de ces mêmes métaux :

	ZENGER		G. ROSE	
	2A	c	2A	c
Zinc.....	82° 39' 4"	1.5078	» »	»
Cuivre.....	83 56 3	1.4502	» »	»
Iridium-Osmium..	84 28 18	1.4272	84° 52'	1.4405
Arsenic.....	85 36 12	1.3811	85 4	1.4025
Tellure.....	86 49 55	1.3359	86 57	1.3298
Antimoine.....	87 12 34	1.3121	87 35	1.3068
Bismuth.....	87 42 16	1.3021	87 40	1.3035
Or.....	88 4 48	1.2891	» »	»

Sur du plomb de couleur rouge, par M. WOEHLE (2).

Quand on fait passer un courant électrique dans une solution d'azotate de plomb, on voit quelquefois les cristaux de plomb qui se séparent au pôle négatif prendre une couleur rouge de cuivre. La coloration ne s'étend jamais à tout le dépôt, et sa production est des plus capricieuses.

Les lamelles jaunes, lavées à l'eau et à l'alcool, offrent tout à fait l'aspect du cuivre et conservent leur éclat et leur couleur à l'air. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique étendu ne les altèrent pas, pas plus

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, T. XLIV, p. 297. Octobre 1861.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 11^e tome supplémentaire, p. 135. 1862.

que les alcalis. L'acide azotique chaud les dissout; les dernières lamelles qui restent sont encore rouges. Exposées à l'air et humectées d'eau, elles donnent rapidement de l'hydrate blanc d'oxyde de plomb, mais ne disparaissent pas complètement, même au bout de quelques mois.

Dans l'hydrogène pur, elles restent inaltérées jusque vers 200°, puis fondent en globules de plomb ordinaire. Le perchlorure de fer fait disparaître instantanément la couleur rouge, qui est remplacée par la couleur grise du plomb.

Cette matière jaune peut être du plomb dans un état allotropique ou de l'hydrure de plomb. Elle ne paraît former qu'une enveloppe mince à la surface des cristaux et résiste mieux à l'acide azotique et à l'action de l'air humide que le plomb qu'elle recouvre. Même en lames minces, cette matière est opaque; elle ne peut donc pas être un enduit transparent dont l'éclat métallique proviendrait du plomb. Ce n'est pas du peroxyde de plomb, car ce dernier se formerait au pôle positif.

Sur les combinaisons du tungstène, par M. V. FORCHER (1).

Lorsqu'on chauffe du tungstène, du sulfure de tungstène et de l'acide tungstique dans un courant de chlore sec, il se forme quatre chlorures et oxychlorures de tungstène, déjà étudiés par MM. Riche, Malaguti, Van Borch et H. Rose. Ces quatre combinaisons sont :

Le chlorure violet	WoCl^3
Le chlorure intermédiaire rouge	$\text{WoCl}^2, \text{WoCl}^3$
L'oxychlorure rouge-cinabre	WoCl^2O
L'oxychlorure jaune-citron	WoClO^2

L'auteur n'a pas obtenu de chlorures inférieurs comme celui signalé par M. Riche.

Le chlorure WoCl^3 fond à 180°, propriété qui permet de le séparer des chlorures plus fusibles qui l'accompagnent. On peut le sublimer en aiguilles noires d'un aspect métallique; chauffé à l'air, il se transforme en oxychlorure WoCl^2O ; l'air humide le décompose en donnant de l'hydrate d'acide tungstique. L'alcool le transforme en oxyde bleu, avec formation de chlorure d'éthyle. Son analyse a été faite en le décomposant par l'eau.

Le chlorure intermédiaire $\text{WoCl}^2, \text{WoCl}^3$ se forme dans un grand nombre de circonstances et a déjà été étudié par M. Malaguti. Il est d'un rouge plus ou moins foncé, suivant l'état de division. Il est presque

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 227. 1862. N° 12.

toujours cristallin; il est plus volatil et plus fusible que le précédent, et comme lui il est décomposé par l'eau et par l'air humide. Cette décomposition a été utilisée pour son analyse.

L'oxychlorure WoCl^2O , auquel on avait attribué la formule WoCl^2 , s'obtient par l'action de la chaleur sur le biacichlorure $\text{WoCl}^3, 2\text{WoO}^3$ qu'on porte rapidement à une température à 140° .



Il se forme aussi par l'action du chlore sur le tungstène ou le sulfure de tungstène, lorsque l'air et l'humidité n'ont pas été complètement chassés. Sa couleur est celle du cinabre; il est orangé lorsqu'il est floconneux.

C'est le plus fusible des chlorures de tungstène; il répand des vapeurs rouges et se sublime facilement. L'eau et les alcalis le décomposent.

L'oxychlorure WoClO^3 s'obtient par l'action du chlore sur l'oxyde WoO^2 à une température qu'il faut élever graduellement, à cause du peu de fusibilité de ce chlorure. On l'obtient aussi en employant un mélange d'acide tungstique et de charbon, ou même le wolfram finement pulvérisé. Sa couleur est jaune-citron; il fond très-difficilement et se sublime entre 265 et 267° . L'eau et les alcalis le décomposent.

L'auteur a cherché en vain à obtenir le chlorure WoCl^2 en réduisant, comme l'a fait M. Riche, le chlorure violet par l'hydrogène; il n'a obtenu que du chlorure intermédiaire et du tungstène métallique. Il a aussi cherché à préparer ce même chlorure en traitant le calomel par du tungstène, mais sans succès.

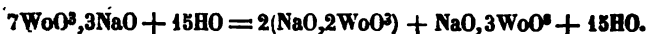
L'acide tungstique, obtenu par la décomposition de ces chlorures, est toujours l'hydrate $\text{WoO}^3, 2\text{HO}$; celui obtenu par le traitement du wolfram par les acides (eau régale) est WoO^3, HO . La seule décomposition qui donne naissance à de l'acide tungstique anhydre est celle du tungstate d'ammoniaque par la chaleur.

Le tungstate ordinaire de soude se dépose de ses solutions concentrées en tables rhomboïdales, brillantes inaltérables à l'air, s'effleurissant au-dessus de l'acide sulfurique. Ce sel fond par la chaleur et cristallise par le refroidissement. L'alcool le rend opaque et le précipite de la solution aqueuse. Les autres tungstates s'obtiennent par double décomposition. Une solution de tungstate de soude, traitée par HS , contient WoS^3 et NaS . Son analyse se fait très-bien en le décomposant à chaud avec un excès d'acide sulfurique, et dosant celui-ci par

le chlorure de barium, suivant la méthode de M. Margueritte. Il a pour composition $\text{NaO}, \text{WoO}^3 + 2\text{HO}$.

Le tungstate de soude peut dissoudre de l'acide tungstique et former un sel qui a pour composition $5\text{WoO}^3, 2\text{NaO} + 12\text{HO}$, et qu'on peut envisager comme $\text{NaO}, 3\text{WoO}^3 + \text{NaO}, 2\text{WoO}^3 + 12\text{HO}$; il forme de beaux cristaux prismatiques.

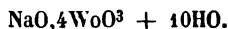
On obtient un autre sel en dissolvant de l'acide tungstique dans du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique; ce sel cristallise en petits rhomboédres brillants fusibles et qui deviennent jaunes par la chaleur. Sa composition est :



On peut aussi, en dissolvant dans le sel neutre fondu un équivalent d'acide tungstique, obtenir le sel $\text{NaO}, 3\text{WoO}^3$.

Le métatungstate de soude, obtenu par la méthode de M. Margueritte, cristallise en octaèdres offrant une teinte violette par suite de la réduction d'une petite quantité d'acide. Ces cristaux s'effleurissent à l'air, et se colorent par la chaleur par suite d'une réduction; en reprenant ensuite la masse par l'eau, on obtient un sel qui a pour composition $2\text{NaO}, 5\text{WoO}^3 + 12\text{HO}$.

Le métatungstate de soude est extrêmement soluble; 15^{gr},8 de solution saturée à 19° contiennent 13^{gr},2 de sel cristallisé. Les acides ne troublent pas cette solution, mais l'alcool et les alcalis y forment un précipité floconneux. Les solutions métalliques la précipitent aussi; le zinc en présence de ClH la bleuit. La composition de ce sel est



L'auteur a préparé l'acide métatungstique en décomposant son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, et chassant l'excès de ce gaz par de l'acide carbonique. Il a ainsi obtenu l'hydrate d'acide métatungstique en cristaux octaédriques.

Action réciproque des protocels de cuivre et des sels d'argent,
par MM. E. MILLON et A. COMMAILLE (1).

En versant une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal dans une solution de nitrate d'argent aussi additionnée d'ammoniaque, il se fait immédiatement un précipité d'argent métallique à l'état de pureté absolue.

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 300. Février 1863.

L'argent obtenu est à un tel état de division que le diamètre de chacun de ses grains n'excède pas 0,0025 de millimètre; il est gris terne et devient métallique sous le brunissoir.

La réaction s'opère entre les principes réagissants dans la proportion même des équivalents chimiques. Par le poids de l'argent précipité, on détermine exactement la quantité d'oxydure engagée dans la réaction. Peu importe que le protosel soit pur ou mélangé de bisel.

Les auteurs pensent qu'on peut tirer le plus grand parti de cette méthode, soit pour extraire, purifier et doser l'argent, soit pour arriver à analyser un mélange de protosel et de bisel de cuivre.

Ils ont déterminé la solubilité du chlorure d'argent dans diverses liqueurs.

Voici le résumé de leurs expériences :

				Quantité d'argent dissoute.
Ammoniaque à 48°	Cartier			51,6
—	—	—	additionnée de son volume d'eau	23,8
—	22°	—	additionnée de son volume d'eau	58,0
—	26°	—	additionnée de son volume d'eau	49,6
—	48°	—	étendue de son vol. d'une solution saturée de sel marin	20,8
—	—	—	étendue de son vol. d'une solution saturée de chlorure de potassium	20,4
—	—	—	étendue de son vol. d'une solution saturée de sel ammoniac	22,4

Ces nombres ont été obtenus avec le chlorure d'argent cailleboté. La solubilité du chlorure à cet état étant de 49,6 (de métal dissous), celle du chlorure fondu est de 48,4. Le chlorure d'argent est insoluble dans les chlorures de calcium et de zinc.

On peut donc dissoudre jusqu'à 58 grammes d'argent dans l'ammoniaque à 22° du commerce. Un litre d'ammoniaque saturée de chlorure d'argent serait précipité par 230^{cc} d'une solution ammoniacale saturée de protochlorure de cuivre au maximum de concentration.

Le même cuivre pourrait servir indéfiniment parce qu'il serait facile de réduire le bichlorure par le zinc.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur un fer oxydulé titanifère, par M. A. KNOP⁽¹⁾.

En s'occupant de l'examen minéralogique de la dolérite à néphéline de Meiches dans le Vogelsberg, M. Knop a trouvé un fer oxydulé en octaèdres mesurables, renfermant une grande proportion d'acide titanique. Il a pensé qu'une étude détaillée de ce minéral pourrait servir à lever les doutes qui existent encore sur la constitution des fers titanés.

La dolérite de Meiches est formée principalement de pyroxène, de néphéline, d'amphigène, de felds vitreux et de fer oxydulé; elle renferme en outre de petites quantités d'apatite, de sphène et de sodalithe, et se rapproche, par sa composition générale, des laves récentes du Vésuve.

L'acide sulfurique étendu l'attaque en grande partie et la transforme en un sable, duquel on peut extraire le fer oxydulé, d'abord par lévigation, puis à l'aide du barreau aimanté.

Le fer oxydulé, finement pulvérisé, se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique chaud, en laissant un léger résidu de silicates indécomposables par les acides. Ce résidu, séparé par filtration, s'élevait environ à 2,5 %. La solution limpide a été réduite par le zinc, et le fer y a été dosé par le permanganate de potasse. Dans une autre portion préalablement très-étendue, l'acide titanique a été précipité par l'ébullition, après addition de bisulfite de soude.

Enfin une dernière portion a été dissoute dans l'acide chlorhydrique dans une atmosphère d'acide carbonique, et le protoxyde a été dosé dans la solution à l'aide du permanganate.

On a ainsi trouvé en moyenne :

		Oxygène.
FeO	51,29	11,39
MnO	1,75	0,39
TiO ²	24,95	9,73
Fe ² O ³	21,75	6,53
	99,74	

Densité 5,210.

En admettant avec M. G. Rose que le titane est contenu dans les fers

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 348. [Nouv. sér., t. XLVII.]
Septembre 1862.

semble à celui de sesquioxyde isomorphe avec le sesquioxyde de fer, se ramenant pour le rapport de l'origine des protoxydes à celui des sesquioxydes à 1 : 3.

Si on considère ce rapport avec M. Mosander le titanate de protoxyde de fer FeTiO_3 comme isomorphe avec le sesquioxyde de fer, les analyses de M. Ebelm s'accroissent très-rapidement avec la formule générale des titanates qui s'ajoute, entre l'origine des protoxydes et celui des sesquioxydes, le rapport 1 : 3.

La simplicité de ce résultat paraît bien en faveur de l'hypothèse de M. Mosander (*).

1. On a déjà fait valoir à l'appui de cette hypothèse la présence d'une certaine quantité de magnésie dans les fers titanes rhomboédriques, dans lesquels, selon M. Rose, il ne devrait y avoir que des sesquioxydes de fer et de titane. Mais il y a peut-être parmi les produits obtenus par Ebelm dans ses expériences chimiques sur la production artificielle des minéraux, et déposés actuellement à l'Ecole de mines, il existe un titanate de magnésie en lamelles brunes, transparentes, irrégulières, sur lesquelles j'ai pu constater, à l'aide du microscope polarisant, les propriétés optiques des cristaux biréfringents à un axe. Les angles de 130° que présentent quelques lamelles permettent de conclure en outre que la cristallisation du titanate de magnésie appartient au type hexagonal et non au type de prisme à base carrée.

Cette observation rend très-probable l'isomorphisme du titanate de magnésie avec le titanate de protoxyde de fer (crichtonite), et, par suite, avec le sesquioxyde de fer.

Si l'on cherche à se rendre compte de ce que deviennent les formules du fer titané en le ramenant à la notation typique, on peut concevoir que le radical hexatomique ferrique soit remplacé par les deux radicaux tétratomique et tétratomique ferrom et titane. Mais peut-être y a-t-il une manière plus simple de comprendre la constitution de ces composés. M. Erlenmeyer a fait voir, il y a quelques temps, et c'est une conséquence directe de la théorie de la saturation partielle des éléments polyatômiques par eux-mêmes, telle qu'elle a été appliquée au carbone par MM. Kekulé et Couper, que l'on peut regarder le fer comme tétratomique (dans la pyrite FeS_2) et que deux molécules de fer tétratomique échangeant deux unités de combinaison pour se lier ensemble peuvent constituer un groupement hexatomique analogue à celui du carbone dans le sesquichlorure



Le sesquioxyde de fer serait alors



En supposant qu'il en soit ainsi, on voit immédiatement, comme conséquence, qu'un autre élément tétratomique peut remplacer 1 atome de fer dans ce groupement et qu'il peut exister une sorte d'oxyde mixte



Le fer titané peut être regardé précisément comme un tel oxyde. Cette analogie expliquerait bien l'isomorphisme de ces deux composés.

C. F.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Emploi de la pile de Smithson pour retrouver de petites quantités de mercure, par M. VAN DEN BROEK (1).

L'auteur substitue le platine à l'or dans la pile de Smithson; la recherche du mercure est alors plus sensible et plus sûre. On plonge l'élément de pile dans la liqueur à examiner et on l'y laisse séjourner plus ou moins, en enroulant la lame d'étain autour de celle de platine, ou en les maintenant serrées l'une contre l'autre par une pince en bois. M. Schneider admet que le mercure est déplacé par l'étain, ce dernier étant plus électropositif que le mercure, et qu'il y a transport du mercure de l'étain sur le platine.

M. Van den Broek démontre au contraire que le mercure se dépose sur le platine, surtout par électrolyse, et que le dépôt du mercure sur l'étain, comme l'entend M. Schneider, n'est que secondaire.

Procédé pour découvrir et pour doser l'arsenic dans les cas d'empoisonnement, par M. C. W. ZENGER (2).

Pour la séparation et l'extraction de l'arsenic des substances organiques, avec lesquelles il se trouve mélangé, l'auteur conseille d'employer un procédé déjà connu, qui consiste à volatiliser l'arsenic sous forme de chlorure. Voici comment on opère.

On introduit l'estomac, les intestins convenablement découpés, enfin tous les débris organiques à examiner, avec 10 fois leur poids d'acide chlorhydrique pur, dans une cornue; on ajoute de l'eau en quantité égale à celle de l'acide, et l'on distille presque à siccité. On ajoute au résidu une nouvelle portion d'acide chlorhydrique étendu et on répète la distillation. Le produit distillé, qui contient tout l'arsenic sous forme de chlorure, est mélangé avec de l'eau chaude et soumis ensuite à l'action de l'hydrogène sulfuré que l'on y fait passer pendant au moins 24 heures. Le précipité qu'on obtient est filtré, lavé, séché et finalement dissous dans quelques gouttes d'acide azotique concentré. On évapore la solution acide, on ajoute de l'azotate de soude au résidu encore humide, et l'on chauffe jusqu'à fusion de la masse. L'arsenic se trouve alors transformé en acide arsénique. On dissout la masse fon-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 245. 1862. N° 12.

(2) Extrait du programme du gymnase de Neusohl. 1860.

due dans l'eau et on précipite l'acide arsénique sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien. Le précipité, recueilli sur un filtre et lavé, est séché à 100°. Avant de sécher il est bon d'y ajouter un peu de carbonate de soude ou de magnésie, afin que l'ammoniaque se volatilise à l'état de carbonate aussitôt qu'on chauffe.

Il s'agit maintenant de démontrer par des preuves irrécusables la présence ou l'absence de l'arsenic dans le précipité séché, et, dans le cas où il s'y trouve, de l'en extraire aussi complètement que possible. Les trois procédés en usage, celui de Marsh, celui de Berzelius et celui de Fresenius et Babo, ne présentent pas, selon l'auteur, ce degré de certitude et de sensibilité qui serait à désirer, et surtout ils ne permettent pas de faire un dosage quantitatif exact. En employant les deux premiers procédés, il est difficile de distinguer l'arsenic de l'antimoine. D'un autre côté, qu'on emploie la méthode de Fresenius et Babo ou celles de Marsh ou de Berzelius, on éprouvera toujours une perte, parce qu'une partie notable de l'arsenic échappe à la réduction ou bien est entraînée par le courant de gaz. M. Zenger propose le procédé suivant :

On mélange le précipité qu'on veut examiner avec 10 fois son poids d'oxalate de soude bien sec, et on l'introduit dans un tube en verre fermé par un bout et de 2 — 4^{mm} de diamètre. Sur ce mélange, qu'on peut colorer avec de la poudre de brique pour le rendre plus apparent, on verse 20 — 40 parties d'oxalate de soude pur et on effile ensuite le tube près de son bout ouvert. On commence alors à chauffer progressivement d'avant en arrière. Lorsque la couche d'oxalate pur est entièrement décomposée, de manière que le tube est rempli de gaz oxyde de carbone, on le ferme par sa partie effilée et l'on commence à chauffer le mélange d'oxalate et d'arséniate. L'acide arsénique est réduit alors à une température peu élevée sous une pression plus grande que celle de l'atmosphère, et l'arsenic se dépose sous forme d'un anneau très-net et bien défini tout près du mélange décomposé. Le tube étant fermé hermétiquement, il n'y a pas de perte possible.

Ce procédé présente cet avantage sur ceux de Marsh et de Berzelius qu'il rend impossible de confondre l'arsenic avec l'antimoine, de manière qu'on peut rechercher dans des préparations d'antimoine même des traces minimales d'arsenic.

L'auteur a constaté par des essais comparatifs que le nouveau procédé, qui permet de découvrir la présence de 0,02 milligrammes d'acide arsénieux, est plus sensible que toutes les méthodes dont on se servait jusqu'ici.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le camphrène, par M. M. SCHWARTZ (1).

M. Chautard (2) a obtenu, en faisant réagir de l'acide sulfurique sur le camphre, une huile sans action sur la lumière polarisée, à laquelle il a attribué la formule $C^9H^{12}O$ et donné le nom de *camphrène*. En étudiant cette réaction, l'auteur a trouvé des résultats différents sur certains points de ceux de M. Chautard.

Lorsqu'on chauffe, pendant 5 à 6 heures, à 100° , une partie de camphre et 4 parties d'acide sulfurique, il se forme une huile brune, légère, d'une odeur aromatique et qui nage à la surface du mélange. Si l'on maintient la température pendant plus longtemps, cette huile se transforme en une matière noire et dense, qui fournit à la distillation une petite portion seulement du produit cherché.

L'huile légère décantée de l'acide sulfurique, après addition d'eau, renferme toujours une certaine quantité de camphre qu'on en sépare en chauffant le produit brut à une température voisine de son point d'ébullition, pendant 4 ou 5 jours, dans une cornue où l'on fait passer un courant d'hydrogène. Après cette purification, on distille et l'on recueille la partie passant entre 230 et 235° .

Le liquide ainsi obtenu est presque incolore; il possède une odeur agréable, aromatique et une saveur brûlante. Sa densité est de $0,9614$ à 20° . Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther, mais non dans l'eau.

Sa composition répond à la formule $C^9H^{14}O$, et, par suite, il est isomérique avec la phorone, dont le point d'ébullition est situé de 27 à 30° plus bas, mais avec laquelle il présente beaucoup d'analogie dans ses réactions.

Le camphrène se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge. L'eau le précipite en grande partie inaltéré.

Distillé avec l'acide phosphorique anhydre, il donne un hydrogène carboné isomérique avec le cumène et bouillant de 170 à 175° . Le point d'ébullition du cumène est situé à 144° . Le cumène que M. Liès Bodart a préparé par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la phorone, bouillait de 150 à 160° .

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 298. [Nouv. sér., t. XLVII.] Septembre 1862.

2) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 66.

En chauffant le camphrène avec l'acide azotique, on le transforme peu à peu en une résine qui constitue un acide bibasique auquel l'auteur donne le nom d'acide *camphrénique*. Une petite quantité d'acide oxalique prend naissance en même temps.

L'acide camphrénique se purifie par dissolution dans le carbonate de soude, filtration et précipitation par un acide. Il forme alors un précipité volumineux qui, lavé à l'eau, séché, dissous dans l'alcool et évaporé, se sépare en masses cohérentes.

Il cristallise en petits mamelons microscopiques; ses solutions rougissent le papier bleu de tournesol. Sa composition est exprimée par la formule $C^{10}H^8O^4$.

En chauffant l'acide camphrénique séché à 130° au bain de sable, on voit, vers 250°, l'anhydride se sublimer en flocons blanchâtres ressemblant à des plumes. Il reste dans la cornue une masse charbonneuse.

Le *camphrénate de baryte* se dépose sous forme d'une masse amorphe brunâtre, soluble dans l'eau, lorsqu'on évapore sa solution; il contient $C^{10}H^6Ba^2O^4$.

Le sel de *plomb* se précipite lorsqu'on mélange une solution alcoolique de l'acide avec du sous-acétate de plomb. Il est blanc et un peu soluble dans l'eau.

Le sel d'*argent* est amorphe et brunit à la lumière. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa composition, de même que celle du camphrénate de plomb, s'accorde avec la formule donnée pour le sel de baryte.

Le perchlorure de phosphore attaque le camphrène assez vivement et le transforme en un corps chloré possédant la composition du chlorure de phoryle $C^{10}H^{13}Cl$, mais bouillant déjà à 205°. La densité du chlorure de camphryle est de 1,038 à 14°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'éthylate de soude ne réagit pas sur le chlorure de camphryle. On voit que les réactions du camphrène sont tout à fait parallèles avec celles de la phorone; mais que le point d'ébullition des produits dérivés du camphrène est plus élevé de 30° environ que celui des dérivés de la phorone.

L'auteur a réussi à obtenir avec le camphrène deux produits qui n'ont pas encore été préparés avec la phorone, le *méthylcamphrène* et l'*acétylcamphrène*.

Méthylcamphrène. Le camphrène, mélangé avec son volume de benzine, a été traité par le sodium jusqu'à refus, dans une cornue tra-

raité par un courant d'hydrogène. Après addition d'un excès d'iodure d'éthyle, le mélange a été distillé à plusieurs reprises, puis traité par l'eau. Il s'est séparé une huile brune, qui a été décantée, desséchée et distillée. Elle bout de 225 à 230°; elle est incolore, mobile, d'une odeur étherée, et contient $C^{10}H^{11}(CH^3)O$.

L'acétylcamphène s'obtient d'une manière analogue avec le chlorure d'acétyle. C'est une huile jaune, assez épaisse, d'une odeur désagréable. Sa densité est de 0,954 à 18°. Elle bout de 230 à 240°. Sa composition ne répond pas à la formule $C^{10}H^{12}(C^2H^3O)O$, comme il semblait probable, mais à la formule $C^{10}H^{17}(C^2H^3O)O^2$.

Cette anomalie n'empêche pas l'auteur de conserver au camphène la formule $C^{10}H^{14}O$ et de le placer dans une série homologue, entre le camphre $C^{10}H^{16}O$ et le camphène de M. Chautard, si tant est que ce corps possède la composition $C^{10}H^{12}O$ qui lui a été attribuée.

Note sur la formamide, par M. A. W. HOFMANN (1).

On n'était pas encore arrivé à obtenir l'amide de l'acide formique, et, selon Gerhardt (2), l'ammoniaque sèche ne réagit pas sur le formiate d'éthyle.

M. Hofmann est arrivé à des résultats différents.

Le formiate d'éthyle anhydre saturé de gaz ammoniac sec a été exposé pendant deux jours à la température de l'eau bouillante dans des tubes scellés. En distillant le produit de la digestion, une grande quantité d'éther non attaqué (à cause de la faible proportion d'ammoniaque dissoute) passa d'abord, puis le point d'ébullition s'éleva rapidement, et un liquide incolore et transparent distilla non sans éprouver une décomposition partielle. Cette substance soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, est la formamide. Elle est liquide. Par la distillation, elle se scinde en grande partie en oxyde de carbone et en ammoniaque.



Son point d'ébullition situé est entre 102 et 195°. Dans un vide partiel qui ramène le point d'ébullition à 140°, elle distille intacte.

Les acides et les alcalis la transforment en acide formique et en ammoniaque.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 328. Février 1863.

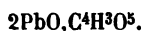
(2) *Traité*, t. I, p. 235.

(3) C = 12; H = 1; O = 16.

Distillé avec l'acide phosphorique anhydre, elle donne de l'acide cyanhydrique.

Sur l'acide oxonique, produit de l'action réductrice de l'hydrogène naissant sur l'acide oxalique, par M. F. SCHULLE (1).

A une solution de 1 partie d'acide oxalique dans 10 parties d'eau on a ajouté 1 partie d'acide sulfurique; on a porté la liqueur à l'ébullition, et puis on y a introduit, par petites portions, de la poudre de zinc aussi longtemps qu'on a remarqué une effervescence. On a ensuite séparé la liqueur par décantation de l'excès de zinc et de l'oxalate de zinc, et on l'a sursaturée par la chaux caustique. La liqueur filtrée, séparée du précipité, a été additionnée d'une petite quantité d'eau de baryte pour enlever complètement l'acide sulfurique; après quoi l'excès de chaux a été précipité par l'acide carbonique. La solution renfermait le sel de chaux d'un acide qui a été précipité par l'acétate de plomb. Le précipité plombique a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule

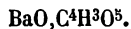


C'est de ce sel de plomb qu'on a isolé l'acide lui-même.

Cet acide est soluble dans l'eau en toutes proportions. La solution possède une forte réaction acide; elle est inactive en ce qui concerne ses propriétés optiques. Lorsqu'on l'évapore en consistance sirupeuse et qu'on chauffe pendant longtemps à 100°, il s'en sépare des lamelles rhomboïdales. A 120° l'acide sirupeux commence à se volatiliser et émet une vapeur fortement irritante.

Pour préparer le sel de plomb de cet acide, on a fait digérer le sel basique dont il a été question plus haut avec l'acide libre. On a obtenu ainsi une solution dont le sel neutre s'est séparé par l'évaporation, sous forme de cristaux brillants appartenant au type rhomboïdal. Ce sel de plomb renferme $\text{PbO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5$.

Le sel de baryte obtenu en sursaturant l'acide libre par l'eau de baryte et séparant l'excès de baryte par l'acide carbonique, cristallise en petites aiguilles groupées en mamelons. Il est très-soluble dans l'eau, mais la solution s'effectue lentement à froid. Il renferme



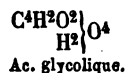
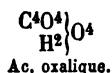
Le sel de chaux se sépare de la solution concentrée en petites ai-

(1) *Chemisches Centralblatt* (1862), p. 609, et *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, t. v, p. 616.

guilles groupées en étoiles et renfermant 3 équivalents d'eau de cristallisation. Lorsqu'on le décompose par la chaleur, il se boursoufle considérablement.

Avec l'azotate d'argent, les solutions des oxonates donnent un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante, dont le sel d'argent se dépose en cristaux brillants.

La composition des sels neutres de plomb et de baryte et les propriétés de tous ces sels semblent indiquer que l'acide oxonique est identique avec l'acide glycolique. On sait que celui-ci se transforme par l'oxydation en acide oxalique. Il n'est donc pas impossible que ce dernier acide puisse se convertir par voie de réduction en acide glycolique. Il est à notre connaissance que M. Lautemann a pu préparer au laboratoire de M. Kolbe avec l'acide glycolique le sel basique décrit par l'auteur. Au reste, la comparaison des formules des acides glycolique et oxalique montre la possibilité d'une telle réduction :



Sur les produits formés par l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique, par M. C. LOEWIG (1).

(Deuxième Mémoire).

En traitant l'éther oxalique par l'amalgame de sodium et l'eau, M. Loewig a obtenu, comme on sait, l'éther d'un acide auquel il a donné le nom d'acide *désoxalique* (2). Il fait connaître dans ce nouveau Mémoire une métamorphose intéressante que subit cet acide lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse à 100° en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique. L'acide désoxalique se convertit, dans cette circonstance, en acide paratartrique. Pour effectuer cette transformation, on opère de la manière suivante :

On dissout 10 grammes d'éther désoxalique dans 100 grammes d'eau, on y ajoute 2 ou 3 grammes d'acide sulfurique ordinaire, on introduit le liquide dans des tubes scellés à la lampe qu'on chauffe pendant huit heures au bain-marie. Lorsqu'on ouvre les tubes après le refroidissement, il s'en échappe de l'acide carbonique avec violence. Après l'avoir fermé à la lampe, on le chauffe de nouveau pendant quatre heures; en ouvrant la pointe, on remarque encore un violent dégage-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIV, p. 1.

(2) *Voir Répertoire de Chimie pure*, T. IV, p. 116.

ment d'acide carbonique. On sépare ensuite exactement l'acide sulfurique à l'aide de l'eau de baryte, on évapore le liquide filtré au bain-marie et on l'abandonne ensuite sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. Il s'y forme des cristaux prismatiques qu'on purifie par expression et par une nouvelle cristallisation. Ces cristaux possèdent toutes les propriétés de l'acide paratartrique; ils perdent leur transparence lorsqu'on les chauffe. Leur solution se comporte avec l'eau de chaux et la solution de sulfate de chaux comme la solution de l'acide paratartrique. Lorsqu'on partage la solution de ces cristaux en deux parties, qu'on sature l'une par la potasse et qu'on ajoute l'autre, il se forme un précipité blanc cristallin de paratartrate acide de potasse. Le sel d'argent forme une poudre cristalline qui a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

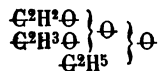


En supposant que l'acide désoxalique renferme $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^{16}$, il se doublerait, comme l'indique l'équation suivante :



Sur l'éther acétoxacétique (acétoglycolique), par M. W. HEINTZ (1).

L'éther acétoglycolique a été obtenu par le procédé qui avait servi à M. Wurtz à préparer l'éther lacto-butyrique (2). Après quelques essais, M. Heintz a reconnu que la meilleure manière d'opérer consiste à mélanger l'éther monochloracétique avec de l'acétate de soude, et à chauffer le tout à 165-175° pendant 18 heures environ. Le contenu du tube est ensuite repris par l'éther; la solution est agitée avec du carbonate de soude dissous dans l'eau, puis desséchée sur du chlorure de calcium et enfin distillée. La partie bouillant au-dessus de 100° est distillée plusieurs fois en resserrant graduellement les limites entre lesquelles on recueille le produit. La portion passant entre 178 et 180° a donné à l'analyse des résultats s'accordant avec la formule de l'éther acétoglycolique.



Cet éther constitue un liquide incolore, huileux quoique assez mo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 325. [Nouv. sér., t. XLVII.] Septembre 1862.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LIX, p. 180.

bile, soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans beaucoup d'eau, insoluble dans une quantité d'eau moindre; son odeur est agréable et éthérée; il brûle avec une flamme assez peu éclairante. Son point d'ébullition est 179°; sa densité, à 17° est 1,099³; sa densité de vapeur 5,49.

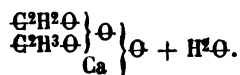
L'auteur n'a pas réussi à transformer l'éther acétoglycolique en amide. Cet éther est décomposé par l'action de l'ammoniaque alcoolique et fournit de la glycolamide, de l'acétamide, en même temps que du glycolate et de l'acétate d'ammoniaque.

En n'employant qu'une petite quantité d'ammoniaque, on a obtenu de la glycolamide et de l'éther acétique.

Les solutions aqueuses des bases décomposent aussi l'éther acétoglycolique en formant des acétates et des glycolates. Pourtant l'on peut obtenir un acétoglycolate de chaux en opérant de la manière suivante: l'éther est mélangé avec de l'eau et additionné ensuite d'un peu moins d'un équivalent de chaux récemment calcinée et éteinte. La liqueur, abandonnée pendant quelque temps à elle-même, est saturée d'acide carbonique, filtrée et évaporée dans le vide. Le glycolate de chaux qui se dépose est exprimé, et les eaux-mères sont évaporées de nouveau jusqu'à ce qu'elles ne déposent plus de glycolate.

Quand la solution est amenée presque à siccité, l'acétoglycolate de chaux cristallise en petits prismes, qu'on exprime entre des doubles de papier et qu'on lave avec un mélange d'eau et d'alcool à parties égales. Après quelques cristallisations, on réussit à le séparer de l'acétate. Il est peu soluble dans l'alcool. L'ébullition avec un lait de chaux le double en acétate et glycolate de chaux.

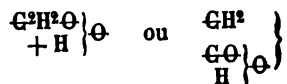
Il renferme



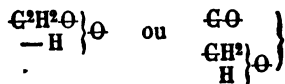
Ayant voulu préparer de la même manière le sel de baryte, M. Heintz n'a pas réussi; il n'a obtenu qu'une masse gommeuse qu'il a été impossible de purifier. La solution de ce produit n'est pas troublée par l'azotate d'argent; mais elle réduit ce sel à l'ébullition.

Sur la manière dont la glycolamide se comporte vis-à-vis des bases et des acides, par M. W. HEINTZ (1).

M. Heintz admet dans le glycolle l'existence du radical *aciglycolyle*



et dans la glycolamide, celle du radical *glycolyle*.



Cette hypothèse explique, suivant lui, pourquoi le glycolle est capable de fournir des combinaisons avec les bases, le radical renfermant un atome d'hydrogène remplaçable par un atome de métal, et de se combiner ainsi avec les acides, le caractère basique de l'ammoniaque n'étant pas complètement effacé par la substitution du radical *aciglycolyle* peu négatif à une partie de l'hydrogène.

Le radical *glycolyle* possède un caractère plus négatif; il peut remplacer l'hydrogène dans les hydrates des oxydes métalliques, et, par suite, on peut s'attendre à voir la glycolamide dédoublée par ces derniers en ammoniaque et acide glycolique.

C'est, en effet, ce qui a lieu; la glycolamide ne se combine pas avec les bases, et, lorsqu'on la chauffe avec une solution de soude ou de baryte, elle se décompose avec dégagement d'ammoniaque.

Les acides hydratés la décomposent également, même à froid, d'une manière analogue.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur de la glycolamide, chauffée à une température inférieure à 100°, on voit se produire un liquide incolore qui cristallise difficilement par le refroidissement lorsque la réaction n'a pas été continuée assez longtemps, mais qui ne cristallise plus dans le cas contraire. Ce liquide épais, soluble dans l'eau avec décomposition, est une combinaison de glycolamide et d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on élève davantage la température, la glycolamide est décomposée par l'acide chlorhydrique en glycolide et chlorhydrate d'ammoniaque.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIII, p. 315. [Nouv. sér., T. XLVII.] Septembre 1862.

L'auteur, admettant que dans l'eau l'un des atomes d'hydrogène est négatif ou remplaçable par un radical acide, tandis que l'autre est positif ou remplaçable par un radical basique, et que dans l'ammoniaque les trois atomes d'hydrogène sont négatifs, explique comment la glycolamide doit se décomposer facilement en présence de l'eau et des acides. En effet, l'hydrogène négatif de l'eau va remplacer dans l'ammoniaque le radical glycolyle, et l'hydrogène positif restant se combine avec le glycolyle pour former de l'acide glycolique.

Le même échange ne peut pas se faire dans le cas du glyocolle, qui contient un de l'hydrogène positif (1).

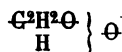
Sur l'acroléine et sur l'acide acrylique, par M. A. CLAUS (2).

Le procédé de M. Redtenbacher (3), pour la transformation de l'acroléine en acide acrylique, procédé qui consiste, comme on sait, à traiter l'acroléine par l'oxyde d'argent, n'est pas avantageux. En effet, toute l'acroléine n'est pas transformée en acide acrylique, et d'un autre côté l'acrylate d'argent se décompose très-facilement. L'auteur s'étant proposé d'étudier les acrylates a cherché d'abord, mais en vain, une méthode meilleure pour obtenir l'acide acrylique.

L'acroléine employée a été préparée par distillation de la glycérine

(1) M. Wurtz a fait ressortir depuis longtemps les fonctions différentes que remplissent les 2 atomes d'hydrogène typique dans l'acide lactique et par suite dans l'acide glycolique, et récemment il a développé sa manière de voir à l'occasion d'un mémoire où M. Heintz distinguait ces deux hydrogènes différents par les signes + et - (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, p. 105).

L'explication donnée par M. Heintz de l'isomérisie du glyocolle et de la glycolamide n'est qu'une application de ces idées qui nous paraît tout à fait légitime. Toutefois pour les composés dont il s'agit, il nous semble possible de se rendre compte de leur isomérisie sans entrer aussi profondément dans l'étude de leur constitution interne. En effet, le glyocolle ou son homologue l'alanine résulte de la substitution du résidu



qui se trouvait combiné au chlore, pour former l'acide chloracétique, à 1 atome d'hydrogène de l'ammoniaque. La glycolamide, d'un autre côté, peut s'obtenir par la combinaison directe de l'ammoniaque et de la glycolide; c'est un produit analogue à la combinaison d'acide sulfurique anhydre et d'ammoniaque (sulfat-ammon) découverte par M. H. Rose. Il n'est pas étonnant que ce produit soit plus facile à décomposer que le glyocolle.

Quant à l'explication donnée par M. Heintz de la décomposition de la glycolamide par les acides aqueux, elle repose sur l'hypothèse que les atomes d'hydrogène de l'ammoniaque sont négatifs. Nous ne savons pas pourquoi M. Heintz regarde ces atomes comme négatifs. Ne sont-ils pas remplaçables aussi bien par des radicaux alcooliques que par des radicaux d'acides? C. F.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, II^e tome supplémentaire, p. 117. 1862.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLVII, p. 113.

avec le sulfate acide de potasse, ainsi que l'ont indiqué MM. Hübner et Gauthier (1).

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acroléine à un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il se produit chaque fois une vive effervescence et l'on n'obtient autre chose que de l'acide formique.

Le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, même à froid, ne fournissent qu'une matière charbonneuse boursouflée.

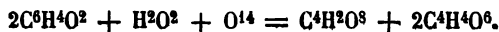
L'eau de chlore n'a donné qu'un corps oléagineux brun, probablement identique avec le dérivé chloré obtenu par M. Redtenbacher, par l'action du chlore libre sur l'acroléine.

L'acide azotique d'une densité de 1,2 agit très-lentement à froid sur l'acroléine; au bout de huit jours, l'odeur de ce dernier corps disparaît presque entièrement, et la liqueur se colore en brun foncé et devient épaisse. Elle est entièrement soluble dans l'eau et dégage des vapeurs rouge brun quand on la chauffe à 100°. Lorsqu'on évapore au bain-marie, on obtient comme résidu une masse brune acide, soluble dans l'eau. La solution, neutralisée par la craie et filtrée à chaud, laisse sur le filtre de l'oxalate de chaux.

La liqueur filtrée abandonne par le refroidissement de petits groupes radiés de glycolate de chaux.

L'acide azotique fumant fournit les mêmes produits tout en agissant avec beaucoup plus d'énergie.

Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :



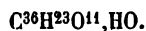
L'action directe de l'air transforme une portion de l'acroléine en acide acrylique, mais la plus grande partie reste inaltérée ou se convertit en disacryle.

Lorsqu'on verse de l'acroléine goutte à goutte dans une solution alcoolique de potasse, il se produit une vive réaction et il se forme un corps solide qui se redissout dans l'alcool. Peu à peu la solution, quoique bien refroidie, entre en ébullition et brunit. L'eau ne précipite rien de cette solution, mais les acides y déterminent la formation d'un précipité jaune amorphe soluble dans les alcalis, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et restant, après évaporation de ces dissolvants, sous forme d'une huile jaune qui se solidifie peu à peu. La solution alcoolique rougit légèrement le papier bleu de tour-

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 226.

nesol. Les acides étendus n'altèrent pas le corps qu'elle renferme, même à chaud. Il fond quand on le chauffe dans l'eau. Chauffé seul, il émet d'abord des vapeurs d'un acide volatil et donne ensuite des produits huileux d'une odeur repoussante. Il décompose à l'ébullition les carbonates alcalins, et forme avec les bases des sels solubles dans l'eau et dans l'alcool et incristallisables. Il ne décompose pas le carbonate de baryte, mais se dissout dans l'eau de baryte et donne un sel très-soluble et incristallisable.

Ce corps possède la même composition centésimale que l'acroléine. D'après l'analyse du sel de chaux, qui est insoluble et de celui de soude, sa molécule serait le sextuple de celle de l'acroléine et sa formule serait :



L'auteur lui donne le nom d'*acide hexacrolique*. Les autres sels de cet acide, à l'exception des sels de potasse et d'ammoniaque, sont insolubles dans l'eau.

L'acide hexacrolique prend naissance également quand on traite l'acroléine par la potasse aqueuse ou par l'oxyde d'argent.

Acide acrylique. L'acide acrylique a été préparé en mélangeant de l'oxyde d'argent fraîchement précipité et mis en suspension dans l'eau avec de l'acroléine étendue de 3 fois son volume d'eau. Le tout a été abandonné pendant 2 jours à l'abri de la lumière. L'odeur de l'acroléine avait alors disparu, et à la surface du liquide nageaient de petits cristaux d'acrylate d'argent. Après avoir porté le liquide à l'ébullition, on a ajouté du carbonate de soude jusqu'à faible réaction alcaline, on a évaporé à siccité et traité le résidu par l'acide sulfurique étendu. La liqueur filtrée a fourni l'acide acrylique par distillation. Sur le filtre, il est resté de l'acide hexacrolique.

L'acide acrylique constitue un liquide incolore, très-acide, d'une odeur piquante, miscible à l'eau en toute proportion et passant à la distillation avec la vapeur d'eau.

Les acrylates sont presque tous très-solubles. Ceux d'argent et de plomb font seuls exception. Tous perdent une partie de leur acide lorsqu'on les chauffe à 160°, et ne sont plus alors entièrement solubles dans l'eau. Ces sels basiques insolubles se déposent déjà à froid dans les solutions des acrylates de chaux, de zinc et de baryte.

Pour obtenir les acrylates purs, il faut les traiter par le charbon animal, car ils se colorent en jaune au moment de la saturation de l'acide par la base.

Le sel de soude, déjà obtenu par M. Redtenbacher, cristallise en

lamelles, presque en dendrites. Il est anhydre; c'est par inadvertance que M. Redtenbacher dit y avoir trouvé 3 molécules d'eau de cristallisation.

L'acrylate de potasse se sépare à la surface de sa solution bouillante très-concentrée en pellicules blanches, ressemblant à une moisissure et formée de petites aiguilles feutrées. Il est pareillement anhydre.

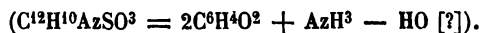
L'acrylate de baryte se prend, par évaporation de sa solution aqueuse, en une masse gommeuse, qui cristallise à la longue, à partir de certains points, lorsqu'on la laisse longtemps à l'air. Pour que cette cristallisation s'effectue, il faut que le sel ait été décoloré à l'aide du noir animal.

Le sel de chaux, en aiguilles groupées, est anhydre, mais perd une partie de son acide lorsqu'on le chauffe à 100°.

Le sel de plomb cristallise en belles aiguilles soyeuses, par refroidissement de sa solution concentrée bouillante. Par évaporation lente dans le vide, on l'obtient en prismes plus volumineux, anhydres, et qui fondent au-dessus de 100° en se décomposant.

L'auteur a essayé de préparer l'éther acrylique en traitant le sel de plomb par l'iodure d'éthyle, à 120 ou 130°. Il s'est formé de l'iodure de plomb et la liqueur est devenue fortement acide. Il a passé à la distillation après l'iodure d'éthyle une petite quantité de liquide, qui était peut-être l'éther acrylique.

Le bisulfite d'ammoniaque forme avec l'acroléine un corps jaune, amorphe, qui ne donne ni acroléine lorsqu'on le fait bouillir avec le carbonate de soude, ni acide sulfureux lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, et inaltérable par les bases ou les acides étendus, même à chaud. L'acide azotique fumant le dissout seul. L'analyse de ce produit a donné des nombres qui conduisent à la formule $C^{12}H^{10}AzSO^3$. Cette formule serait celle du sulfite d'acroléine-ammoniaque

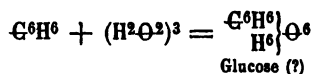
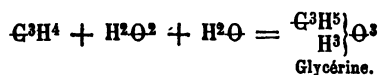
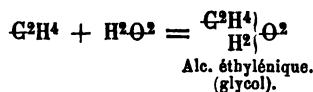


L'auteur n'a réussi qu'une fois à obtenir ce corps en quantité notable.

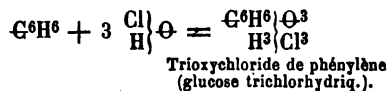
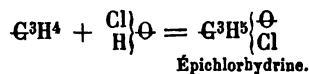
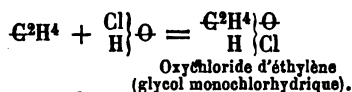
La distillation sèche de l'acroléine-ammoniaque fournit des produits basiques huileux dont l'un bout entre 140 et 150°, et l'autre au-dessus de 200°. Ce dernier est insoluble dans l'eau.

Synthèse d'alcools polyatomiques, par M. L. CARLUS (1).

Les alcools polyatomiques offrent une relation de composition très-simple avec certains hydrocarbures et avec l'eau oxygénée :



Des relations analogues existent entre les oxychlorures correspondants d'une part, les hydrocarbures et l'acide hypochloreux hydraté de l'autre :



L'auteur a supposé que toutes ces combinaisons pourraient être formées par addition directe, comme l'indiquent les équations précédentes, et cette supposition a été vérifiée par l'expérience, du moins en ce qui concerne l'acide hypochloreux hydraté.

Les recherches entreprises sur l'addition directe de l'eau oxygénée ont été entravées par des difficultés que l'auteur croit avoir vaincues à présent. Il communique dans cette note les faits relatifs à la transformation de l'éthylène en glycol monochlorhydrique.

Une solution concentrée d'acide hypochloreux pur agitée, dans des vases exactement bouchés, avec de l'éthylène, absorbe ce gaz complètement au bout de quelques heures. L'odeur de l'acide hypo-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 298. [Nouv. sér., t. XLVI.] Juin 1862.

chloreux disparaît complètement si l'on fait réagir les deux corps dans les proportions de leurs poids moléculaires. La solution aqueuse est épuisée par l'éther, et la liqueur étherée, déshydratée sur du carbonate de potasse, filtrée et distillée, a donné un liquide incolore très-soluble dans l'eau, bouillant à 128°, et offrant la composition et la densité de vapeur (2,80) du glycol monochlorhydrique. Ce corps est le produit unique de la réaction de l'acide hypochloreux sur l'éthylène.

Sur les éthers melliques, par M. Ch. KRAUT (1).

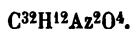
Le *mellate d'argent* agit très-énergiquement sur l'iodure d'éthyle. Il n'est pas nécessaire d'opérer dans des tubes scellés; on reprend le mélange par de l'alcool, on ajoute de l'eau, et il se précipite du *mellate d'éthyle* cristallisé. Cet éther, qui a pour composition $C^8(C^4H^5)_2O^8$, forme des cristaux rhomboïdaux blancs et opaques fondant à 69°. Il est soluble dans l'acide nitrique concentré, d'où l'eau le précipite inaltéré.

Le *mellate de méthyle* forme des lamelles brillantes, incolores, fusibles à 140°, translucides, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sa composition est représentée par la formule $C^8(C^2H^3)_2O^8$.

Le *mellate d'amyle* forme une huile qui ne se solidifie pas. Son analyse ne s'est pas accordée avec la formule théorique.

Les éthers melliques, chauffés en solution alcoolique à 175°, dans des tubes fermés, avec de l'ammoniaque concentrée, fournissent du mellate d'ammoniaque, mais point d'amide. Par l'action du gaz ammoniac sec à 150°, il ne se forme pas non plus de combinaison amidée.

Lorsqu'on chauffe à 150° un mélange d'aniline et de mellate d'éthyle, on obtient une bouillie cristalline brune; ce produit, repris par l'alcool, donne une certaine quantité de mellate d'éthyle inaltéré, et il reste une poudre blanche insoluble qui a pour composition



Ce produit paraît être l'anilide de l'acide mellique :



(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVII, p. 64. 1862. N° 18.

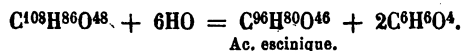
Recherches sur les marrons d'Inde (*Aesculus hippocastanum*),
par M. ROCHLEDER (1).

L'extrait alcoolique des cotylédons des marrons d'Inde contient un principe amer, l'*argyrescine*, une matière colorante jaune amorphe et une substance regardée par M. Fremy comme de la saponine et que l'auteur nomme *aphrodescine*.

L'éther précipite l'*argyrescine* de sa solution dans l'alcool absolu. Par l'évaporation de sa solution aqueuse elle reste à l'état d'une masse gommeuse. Sa dissolution dans l'alcool faible l'abandonne en cristaux microscopiques d'un éclat argentin, ce qui a valu son nom à la substance. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et cette dissolution devient rouge par l'addition d'eau. Les acides la transforment en *argyrescétine* et les alcalis en acide *escinique* et en acide propionique; elle est fusible et brûle avec une flamme très-fuligineuse; cristallisée, elle a pour composition $C^{108}H^{87}O^{49}$, et anhydre $C^{108}H^{86}O^{48}$. Son dédoublement en argyrescétine $C^{84}H^{62}O^{24}$ peut se représenter par l'équation :



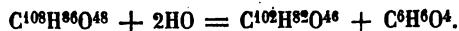
Les alcalis dissolvent l'*argyrescine* en donnant de l'acide *escinique* et de l'acide propionique :



L'action des alcalis peut être moins avancée et donner alors naissance à un acide dont le sel de baryte a pour composition :



Cet acide prend naissance en vertu de l'équation suivante :



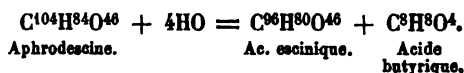
Ce nouvel acide existe du reste tout formé dans les cotylédons des marrons d'Inde.

L'*aphrodescine*, que M. Fremy avait regardée comme identique avec la saponine, est soluble dans l'eau, précipitable à chaud par l'acide chlorhydrique en flocons volumineux. Elle diffère de la saponine par

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLV.
— *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVII, p. 1. 1862. No 17.

sa solubilité dans l'alcool et par l'action des alcalis qui agissent sur elle comme sur l'argyrescine; seulement, c'est de l'acide butyrique et non de l'acide propionique qui y est contenu. Sa composition se représente par $C^{104}H^{84}O^{46}$.

Son dédoublement par les alcalis a lieu suivant l'équation :



L'acide escinique $C^{96}H^{80}O^{46}$ est précipité de ses sels en une masse gélatineuse qui devient pulvérulente quand elle est séchée. Bouilli avec une quantité d'alcool insuffisante pour la dissoudre complètement, il devient en partie cristallin en conservant la même composition. Séché à 130°, dans un courant d'acide carbonique, il devient :



Le sel de potasse est cristallisable et contient 1 équivalent de base.

Le sel de baryte contient 2 équivalents de base. Le sel de plomb est encore plus basique.

L'argyrescine, l'aphrodescine et l'acide escinique, traités à chaud par de l'acide chlorhydrique, se dédoublent en sucre et en un nouveau corps, la télescine $C^{72}H^{62}O^{38}$, ou en un produit $C^{84}H^{70}O^{36}$. Lorsqu'on opère ce dédoublement dans des solutions alcooliques, les produits formés ne sont pas constants, parce que la télescine peut, dans ce cas, se dédoubler en mannitane (?) et en un isomère de l'acide quinovique.

L'acide escinique, ou plutôt la télescine, dissous dans l'alcool, additionné d'acide chlorhydrique et bouilli jusqu'à production d'une coloration rouge, éprouve un dédoublement final; l'eau précipite de la liqueur acide des flocons d'escigénine. Cette substance forme, après purification, une poudre blanche. L'acide sulfurique la dissout, et si l'on y ajoute du sucre, il se produit une coloration rouge comme avec les acides de la bile. Sa composition, $C^{48}H^{38}O^8$, est du reste la même que celle de l'acide choloïdique et que celle de l'acide quinovique. On peut aussi obtenir un produit intermédiaire $C^{60}H^{50}O^{16}$, isomère de la quinovine, et qu'on peut regarder comme une combinaison d'escigénine avec 2 équivalents d'acide propionique. Pour appuyer cette manière de voir, l'auteur a formé une combinaison artificielle



d'acide acétique et d'escigénine par l'action du chlorure d'acétyle sur ce dernier corps.

L'auteur décrit ensuite au long le mode d'extraction de l'argyrescine et de l'aphrodescine, mais nous ne pouvons le suivre dans ces détails, et nous sommes obligés de renvoyer le lecteur au mémoire original. Ces extractions reposent sur des traitements à l'alcool, à l'acétate de plomb, à l'eau et à l'éther.

L'auteur pense que l'escigénine ou ses combinaisons existent dans d'autres plantes, et il croit pouvoir ranger la cyclaméine parmi ces composés, de même que la digitalirétine.

Nouvel exemple de fermentation déterminée par des animalcules infusoires pouvant vivre sans oxygène libre et en dehors de tout contact avec l'air, par M. L. PASTEUR (1).

L'auteur commence par indiquer l'expérience suivante :

Il place dans une fiole de verre à fond plat, dont le col effilé est soudé à un tube de verre recourbé, du tartrate de chaux mêlé de quelques millièmes de phosphate d'ammoniaque et de phosphates alcalins et terreux, soit artificiels, soit provenant des cendres de levure de bière ou de cendres d'infusoires; puis il remplit la fiole d'eau pure qu'il porte à l'ébullition, pendant que le tube recourbé plonge par son extrémité dans un vase contenant de l'eau distillée soumise elle-même à l'ébullition. Par ce moyen tout l'air qui est en dissolution est chassé. Il couvre alors d'une épaisse couche d'huile la surface de l'eau du vase dans lequel plonge le tube recourbé, et il abandonne l'appareil au refroidissement pendant 24 heures. Il ne se produit pas le moindre indice de fermentation. Si l'on vient à semer rapidement dans la fiole une très-petite quantité d'infusoires provenant d'une fermentation spontanée de tartrate de chaux, en substituant immédiatement à la petite quantité d'eau que cet ensemcement déplace de l'eau désaérée par l'ébullition, les infusoires se multiplient dans le dépôt de tartrate, qui disparaît en totalité. L'intérieur du vase n'est à aucun moment en contact avec l'air extérieur, car on plonge le tube recourbé dans le mercure aussitôt après l'ensemencement.

Le tartrate fait place à un dépôt uniquement formé de cadavres de vibrions qui ont environ un millième de millimètre de diamètre, mais dont la longueur très-variable a atteint, dans certains cas, un vingtième de millimètre.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 416.

La fermentation du tartrate de chaux est donc déterminée par la présence d'un infusoire jouissant de la faculté de vivre sans oxygène libre. Il y a, il est vrai, un moment, celui de l'ensemencement, où l'on ne peut soustraire la liqueur au contact de l'air; mais cette circonstance est sans importance, car la soustraction du gaz oxygène se fait par la nature des choses avant que la fermentation commence.

Reprenons, dit l'auteur, la fiole contenant le tartrate et remplissons-la d'eau aérée. Le tartrate de chaux fermente spontanément au bout de très-peu de jours et se trouve alors mêlé à une foule d'animaux vivants sans oxygène libre.

Voici ce qui se passe :

Les plus petits des infusoires, le *monas*, le *bacterium termo* se développent dans cette eau aérée, lui enlèvent avec une rapidité incroyante jusqu'aux dernières proportions le gaz oxygène qu'elle renferme, et le remplacent par un volume un peu supérieur d'acide carbonique.

Cet effet s'accomplit à 25 ou 30° en 24 ou 36 heures au plus. Alors seulement apparaissent les infusoires-ferments qui n'ont pas besoin d'oxygène pour vivre.

Il n'y a donc nul besoin de recourir à des artifices pour priver les liqueurs de gaz oxygène.

Le ferment trouve l'azote et les phosphates nécessaires à son développement dans les matières albuminoïdes ou dans le sel ammoniacal, et les phosphates que l'auteur substitue aux matières albuminoïdes; ce qui prouve une fois de plus que ces substances ne sont pas les ferments, comme le supposaient les anciennes théories de la fermentation.

Dans les conditions précédentes, l'aliment carboné du ferment ne peut être évidemment que l'acide tartrique, qui est le corps fermentant; dès lors il n'est pas douteux que dans ce cas au moins il y ait nutrition du ferment aux dépens de la matière fermentante.

L'hypothèse d'un phénomène purement catalytique ou de contact n'est donc pas plus admissible que l'opinion qui place exclusivement le caractère ferment dans des matières albuminoïdes mortes.

Le fait de la nutrition du ferment aux dépens de la matière fermentescible n'explique pas pourquoi le vibron est ferment, mais nous sommes conduit à rattacher le fait de la nutrition accompagnée de fermentation à celui de la nutrition sans consommation d'oxygène libre. Là est, pour l'auteur, le secret du mystère de toutes les fermentations.

tations proprement dites et de bien des actes, normaux ou anormaux, de l'organisme des êtres vivants.

CHIMIE ANIMALE.

Sur le dosage de l'acide hippurique, de l'urée et du chlorure de sodium dans l'urine des herbivores, et sur la composition de cette urine dans divers régimes, par MM. W. HENNEBERG, F. STOHMANN et F. RAUTENBERG (1).

L'acide hippurique a été dosé, dans les premières recherches des auteurs, en évaporant au bain-marie 200 centimètres cubes d'urine, jusqu'à les réduire à 30 grammes, ajoutant 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, abandonnant dans un endroit frais pendant un temps prolongé, recueillant l'acide hippurique sur un filtre, lavant avec un peu d'eau, exprimant, séchant à 160° et pesant.

Les auteurs ont cherché à substituer à ce procédé celui que M. Wreden a proposé pour doser l'acide hippurique dans l'urine humaine (2). Ce procédé consiste à ajouter à la liqueur neutralisée et dépouillée d'acide phosphorique, une solution titrée de perchlorure de fer, aussi longtemps qu'il se produit un précipité, et que du papier imbibé de cyanure jaune n'est pas coloré en bleu par une goutte du mélange. Ils ont trouvé qu'on obtient des résultats plus nets en remplaçant le perchlorure de fer par le nitrate ferrique, après avoir éliminé de la liqueur, au moyen de l'azotate de plomb, la plus grande partie des matières colorantes et des autres corps également précipitables par l'azotate de fer. L'azotate ferrique présente un autre avantage, c'est celui de se conserver longtemps sans altération.

La solution ferrique est titrée au moyen d'une solution neutre d'hippurate.

Quelquefois, la présence de certains corps capables de réduire le perchlorure de fer empêche la réaction de se terminer aussi nettement. Dans ce cas, il faut recourir à la première méthode en introduisant dans les résultats une correction pour la solubilité de l'acide hippurique (1/600° dans l'eau froide).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIV, p. 181. [Nouv. sér., T. XLVIII.] Novembre 1862.

(2) *Chemisches Centralblatt*, 1859, p. 552.

L'urée a été dosée par le procédé de M. Liebig, après élimination de l'acide hippurique.

En analysant le résidu fixe de l'incinération de l'urine, les auteurs ont reconnu que l'acide carbonique libre de l'urine des herbivores est exactement égal à l'acide carbonique contenu dans les cendres, déduction faite d'une quantité de cet acide équivalente à celle de l'acide hippurique.

Quant à l'influence de la nourriture, ils ont trouvé que l'urine est la plus riche possible en acide hippurique (la proportion s'élève à 2,1—2,7 ‰), quand les animaux reçoivent une alimentation composée de paille d'avoine et de froment avec addition d'une petite quantité de fèves.

La paille et les plantes sèches de légumineuses ont fait baisser l'acide hippurique jusqu'à 0,4 ‰. Avec le foin de graminées, on a eu des résultats intermédiaires.

L'addition d'une certaine quantité de substances telles que les fèves, l'amidon, le sucre, l'huile, fait diminuer la proportion d'acide hippurique et augmenter celle d'urée.

La richesse de l'urine en bicarbonate dépend de la proportion de carbonates ou d'autres sels organiques contenus dans la nourriture. Ainsi, par exemple, les cendres de paille de froment et de fèves ne renferment pas de carbonate, et l'urine provenant des animaux nourris avec ces aliments n'en contient pas non plus. Le trèfle sec, au contraire, donne une urine très-chargée d'acide carbonique, et sa cendre a donné à l'analyse 2,4 ‰ d'acide carbonique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 27 MARS 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

M. PAUL CHRISTOFLE fils est nommé membre résident.

M. PERSONNE fait connaître un moyen de dosage du mercure à l'aide de liqueurs titrées. Ce procédé est basé sur l'action que l'iodure de potassium exerce sur le bichlorure de mercure.

M. BOUIS expose les recherches de MM. PELOUZE et CAHOURS sur les pétroles d'Amérique.

M. FRIEDEL continue l'exposé des recherches qu'il a entreprises avec M. CRAFTS sur les combinaisons organiques du silicium.

M. FRIEDEL communique quelques faits relatifs à l'alcool dérivé de l'acétone par l'action de l'hydrogène naissant.

M. TERREIL montre des échantillons de parchemin végétal obtenu par un procédé qui lui est propre, et il fait voir l'action exercée par l'acide sulfurique sur les épreuves photographiques à l'albumine. Cette dernière substance reste intacte et le papier est détruit.

SÉANCE DU 10 AVRIL 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

M. PERSONNE cite des expériences tendant à démontrer que le phosphore traité par l'acide azotique produit de l'ammoniaque. Il croit que l'arsenic, l'antimoine et peut-être l'azote lui-même donnent lieu à la même réaction.

M. FRIEDEL lit, de la part de M. DELVAUX, une note sur la fabrication du rouge d'aniline.

M. WURTZ présente, au nom de MM. BEILSTEIN et RIETH, un mémoire sur le zinc-éthyle.

La Société reçoit les 3^e et 4^e livraisons de *l'Annuaire des engrais et des amendements* pour 1863, par M. ROHART.

M. le D^r OLIVIERI adresse des considérations sur le mécanisme de la vie végétative insérées dans la *Gazette médicale de l'Algérie*.

Dans une séance publique et extraordinaire qui a eu lieu le vendredi 17 avril, M. BERTHELOT, professeur à l'École de pharmacie, membre du conseil de la Société, a fait une leçon sur l'*Isomérisation*.

NÉCROLOGIE.

Nous devons à l'amitié de M. Berthelot la notice suivante sur notre regretté collègue M. Péan de Saint-Gilles, enlevé prématurément à la science, à sa famille et à ses amis. Nous nous empressons de la publier.

Léon Péan de Saint-Gilles, né à Paris le 4 janvier 1832, mort à Cannes le 22 mars 1862 à l'âge de 31 ans.

Sa santé, délicate dès sa première jeunesse, ne lui permit pas de suivre les cours du collège : il fit cependant de bonnes études sous la direction de son père et de maîtres particuliers et fut reçu bachelier ès lettres et ès sciences à l'âge de 17 ans.

Héritier d'un nom vénéré depuis plus d'un siècle dans le notariat de Paris, le jeune Léon semblait tout naturellement appelé à succéder à son père et à son aïeul; mais il ne tarda pas à tourner toutes ses prédilections vers la culture des sciences. Élève du laboratoire de M. Pelouze, puis abandonné à ses propres forces dans son laboratoire privé, il se livra tout entier à l'étude de la chimie. Son ardeur pour le travail était telle qu'il n'a jamais cherché à jouir d'aucun des plaisirs que les jeunes gens du même âge recherchent d'ordinaire et dont sa position de fortune lui laissait la libre disposition. Cette continuité d'efforts; cette tension perpétuelle de l'esprit, enfin la fatigue du laboratoire qui réclame une organisation robuste, n'ont peut-être pas été sans influence sur la maladie qui l'a emporté à la fleur de son âge.

Ses premières recherches ont porté « sur plusieurs sulfites nouveaux à bases d'oxydes mercurique et cuivreux » (1852-1854, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. xxxvi et xlii). On y trouve déjà la trace de cet esprit fin et délicat qu'il devait manifester plus complètement par la suite. Ce travail a été l'objet d'un rapport à l'Académie

des sciences, fait par M. Balard, et à la suite duquel l'Académie a voté l'insertion du mémoire dans le *Recueil des savants étrangers*. C'est à cette même occasion que j'ai connu Péan de Saint-Gilles et que j'ai contracté avec lui une amitié devenue toujours plus étroite jusqu'au moment où la mort est venue la briser.

Le mémoire qui suivit est relatif à l'hydrate et à l'acétate ferriques : il a reçu la même approbation que le précédent, sur un rapport de Thenard (1856), l'un des derniers témoignages de la sympathie que l'illustre chimiste témoignait aux jeunes savants. On y trouve exposées les curieuses propriétés d'un hydrate de peroxyde de fer, en apparence soluble, mais insensible aux réactifs : les recherches de Graham sur la dialyse sont venues donner aux travaux de Péan de Saint-Gilles un nouvel intérêt en en complétant la signification.

Viennent ensuite diverses expériences relatives à l'action comparée de l'acide azotique et du mercure sur le soufre insoluble et sur le soufre cristallisable (*Annales*, t. LIV, et *Comptes rendus*, t. XLVIII, 1858-1859) qui manifestent les affinités inégales et opposées de ces deux états du soufre.

Je cite pour mémoire des « remarques sur l'oxydation par l'iode de divers composés du soufre et de l'arsenic » (1859).

Les « recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse » offrent plus d'importance. C'est là peut-être que l'esprit de finesse et de précision et l'originalité sagace et mesurée qui caractérisaient Péan de Saint-Gilles se sont manifestés le plus nettement, tant dans la discussion des problèmes que dans le choix des méthodes. Le fait le plus saillant de ces recherches est la formation de l'acétone pendant l'oxydation de l'acide citrique.

Il ne m'appartient pas de parler des « recherches sur les affinités » qui ont occupé les deux dernières années de Péan de Saint-Gilles, travail considérable, interrompu par la fin prématurée de mon collaborateur, et où je n'ai cessé d'apprécier à la fois la sûreté de ses expériences et les hautes qualités de sa nature morale. Il a disparu avant de pouvoir répondre aux espérances excitées par ses premiers travaux.

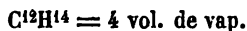
C'est au commencement de 1862, entouré d'une famille nombreuse et réunie auprès de lui par une sympathie qui ne souffrait pas d'exception, que Léon Péan de Saint-Gilles éprouva les premières atteintes du mal qui devait l'emporter. Un an après il s'éteignait à Cannes, enlevé avant le temps à l'affection de sa femme, de sa mère et de ses deux enfants, laissant au fond du cœur de ses amis le regret de son talent et de son caractère.

M. BERTHELOT.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur les pétroles d'Amérique, par MM. J. PELOUZE
et Aug. CAHOURS.

Dans un premier examen que nous avons fait des produits les plus volatils de l'huile provenant des forages qu'on pratique depuis quelques années sur plusieurs points de l'Amérique et notamment au Canada, nous avons signalé l'existence d'un homologue du gaz des marais dont la composition est représentée par la formule

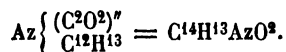


Ce composé, que nous avons désigné sous le nom d'*hydrure de caproylène* en raison de la propriété dont il jouit de pouvoir engendrer les composés de la série caproïque, par un mécanisme tout semblable à celui qui permet de faire dériver du gaz des marais les différents termes de la série méthylrique, nous a servi de point de départ pour la formation de l'alcool caproïque et de quelques éthers simples ou composés qui s'y rattachent. Nous nous proposons de faire connaître aujourd'hui quelques termes de la série caproïque qui serviront à combler les lacunes que présentait notre premier travail, et de plus d'autres carbures homologues appartenant à la même série.

Lorsqu'on fait agir l'iodure de caproyle sur le cyanate d'argent, le mélange s'échauffe légèrement en même temps qu'on voit apparaître la couleur jaune caractéristique de l'iodure d'argent. Si l'on distille ce mélange au bain d'huile, on voit se condenser dans le récipient un liquide incolore et très-limpide accompagné d'une matière solide et cristalline. Ces deux substances peuvent être séparées l'une de l'autre à l'aide d'une rectification ménagée en raison de la différence de leur point d'ébullition.

La première est une huile limpide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, dont l'odeur rappelle, à un plus faible degré, celle de l'éther cyanique ordinaire.

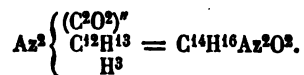
L'analyse de ce produit lui assigne la composition du cyanate de caproyle.



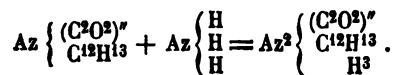
Mis en présence d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque, ce liquide ne tarde pas à se concréter en formant une bouillie cristalline qui,

jetée sur un filtre, lavée, puis séchée, se présente sous la forme d'écailles blanches douées de beaucoup d'éclat. Cette substance, qui se dissout avec facilité dans l'alcool ainsi que dans l'éther et qui se sépare de ces dissolvants en cristaux bien définis par l'évaporation spontanée, n'est autre que l'urée caproylique dont la génération est analogue à celle des diverses urées composées à radical d'alcool.

La composition de ce produit est représentée par la formule



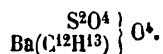
Sa formation s'explique au moyen de l'équation



L'eau réagit sur l'éther caproylo-cyanique de la même manière que sur l'éther éthylcyanique engendrant un composé très-nettement cristallisé qui selon toute probabilité n'est autre que la *dicaproylurée*.

Fait-on bouillir les produits précédents avec une lessive alcaline moyennement concentrée, l'odeur des bases ammoniacales conjuguées se manifeste, et si l'on opère avec un appareil distillatoire, on recueille dans le récipient de l'eau que surnage une huile limpide, soluble dans les acides avec lesquels elle forme des sels cristallisables, et qui paraît n'être autre que la *caproyliaque*.

Nous avons dit dans notre premier travail que l'acétate caproylique se dédoublait sous l'influence de la potasse ou de la soude, à la manière des éthers composés, en acétate alcalin avec production d'alcool caproylique. Ce composé, dont nous avons indiqué les principales propriétés physiques et qui bout régulièrement entre 150 et 151°, s'échauffe en se colorant, lorsqu'on le mêle avec environ son volume d'acide sulfurique concentré. Si la digestion de ces deux substances est prolongée pendant plusieurs heures, l'addition de l'eau ne sépare qu'une quantité d'huile insignifiante. La liqueur acide étant saturée par le carbonate de baryte, filtrée, puis soumise à l'évaporation, laisse déposer un sel blanc, gras au toucher, cristallisable en écailles nacrées, qui présente la plus grande ressemblance avec le sulfo-amylate de baryte. C'est le sulfo-caproylate



Nous avons pareillement annoncé que le mercaptan caproylique

était vivement attaqué par l'acide azotique, même étendu, lorsqu'on élève légèrement la température. Dans ce contact, on observe la formation de vapeurs nitreuses abondantes; le liquide huileux prend une coloration verte, puis rougeâtre, et disparaît graduellement. Si l'on arrête l'action avant que tout le mercaptan soit attaqué, qu'on sépare à l'aide d'une pipette le liquide acide de l'huile inaltérée, puis qu'on évapore au bain-marie, on obtient finalement un liquide sirupeux. Traité par les carbonates de baryte et de plomb, il donne des sels cristallisables qu'on sépare de la petite quantité d'azotate qui pourrait les souiller en les reprenant par l'alcool bouillant. Une partie de ces sels se sépare par le refroidissement; l'autre, par l'évaporation. On obtient ainsi des écailles cristallines d'aspect nacré. Ces produits sont entièrement analogues à ceux que fournit le mercaptan éthylique. Nous les avons soumis à l'analyse, après les avoir préalablement desséchés dans un courant d'air à 100° et finalement par exposition dans le vide. Nous avons obtenu les nombres suivants :

Sel de baryte.

I. 0^{gr},503 de matière ont donné 0^{gr},258 d'eau et 1^{gr},567 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},480 — — — 0^{gr},239 de sulfate de baryte.

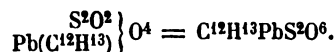
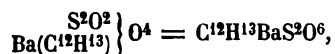
D'où l'on déduit pour la composition en 100 parties :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone	30,74	»	C ¹²	72	30,90
Hydrogène	5,69	»	H ¹³	13	5,57
Barium	»	29,16	Ba	68	29,18
			S ²	32	13,73
			O ⁶	48	20,62
				233	100,00

Sel de plomb.

0^{gr},646 du sel de plomb nous ont donné 0^{gr},365 de sulfate de plomb, ce qui correspond à 0^{gr},249 de plomb métallique, soit 38,54 %. Le calcul donne 38,66.

La composition de ces sels est donc exprimée par les formules :



L'éther chlorhydro-caproylique réagit à l'aide de la chaleur sur une dissolution alcoolique de sulfocyanure de potassium. Afin de rendre

celle action complète, on introduit le mélange de ces deux corps dans des tubes qu'on scelle à la lampe et qu'on maintient pendant plusieurs heures au bain-marie à la température de l'eau bouillante. Du chlorure de potassium se sépare en abondance sous la forme de cristaux, tandis que l'alcool retient en dissolution un produit qu'on sépare par l'addition de l'eau. Purifié par la rectification, ce produit présente les propriétés suivantes :

C'est un liquide incolore ou faiblement ambré, doué d'une odeur désagréable qui rappelle celle de l'éther sulfocyanhydrique. Sa densité est de 0,922 à la température de 12°.

Enfin l'éther iodhydro-caproylique, étant mis en digestion pendant plusieurs heures, dans des tubes scellés à la lampe, avec du butyrate et du benzoate d'argent, fournit des liquides neutres et incolores dont l'odeur aromatique rappelle celle du butyrate et du benzoate amyliques. Nous n'avons pas fait l'analyse de ces produits, que nous n'avons préparés du reste qu'en faible proportion ; mais leur mode de génération ne saurait laisser aucun doute sur leur véritable nature. Il est bien évident que si l'on se reporte à ce que nous avons dit sur la production de l'acétate de caproyle, les composés précédents ne doivent être autres que le butyrate et le benzoate de caproyle. Ces composés paraissent du reste se former également mais en plus faible quantité, lorsqu'on fait réagir en vases clos l'éther chlorhydro-caproylique sur une solution d'acétate, de butyrate ou de benzoate de potasse dans l'alcool concentré.

Un examen attentif des pétroles d'Amérique purifiés par des rectifications exécutées en France, tels qu'on en rencontre aujourd'hui d'assez abondantes quantités dans le commerce, nous a démontré dans ces produits l'existence de deux carbures d'hydrogène plus volatils que l'hydrure de caproylène. L'un bout à quelques degrés seulement au-dessus de 0°, et paraît renfermer une certaine quantité d'hydrure de butyle ; le second bout régulièrement à la température de 30°. Ce dernier produit, qu'on rencontre dans certains échantillons d'huiles redistillées du commerce dans des proportions qui peuvent s'élever jusqu'à environ 1/6 à 1/7 de leur poids, est un liquide incolore et très-mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, doué d'une odeur éthérée fort agréable et qui présente toutes les propriétés qu'on assigne à l'hydrure d'amyle. De même que l'hydrure d'amyle obtenu par l'action réciproque du zinc et de l'iodure d'amyle, il résiste à l'ac-

tion des réactifs les plus énergiques, tels que le brome, l'acide sulfurique de Nordhausen et l'acide azotique fumant.

Nous avons trouvé sa densité de 0,628 à la température de 17°.

En outre, la combustion de ce produit, opérée par l'oxyde noir de cuivre, nous a fourni les résultats suivants :

I. 0^{gr},370 d'un premier échantillon nous ont donné 0^{gr},553 d'eau et 1,128 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},325 d'un second échantillon nous ont donné 0^{gr},492 d'eau et 0^{gr},994 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.	
Carbone	83,09	83,40	C ¹⁰ 60	83,33
Hydrogène	16,59	16,79	H ¹² 12	16,67
			72	100,00

La détermination de la densité de vapeur de ce produit vient enfin confirmer la formule précédente, et démontre l'identité la plus complète de cette substance avec l'hydrure d'amyle. En effet, l'expérience fournit les nombres suivants :

	Premier échantillon.	Deuxième échantillon.
Température de l'air	11°	8°
Température de la vapeur	100°	98°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,329	0 ^{gr} ,340
Capacité du ballon	273 ^{cc}	294 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,760	0 ^m ,750
Air restant	0	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre	3,333	3,282
Et par suite pour la densité cherchée	2,577	2,538
Le calcul donne	2,535	

Ainsi la portion de l'huile d'Amérique qui bout à 30° ne serait autre que l'hydrure d'amyle pur. Ce liquide, qui dissout avec la plus grande facilité les matières grasses et qui brûle avec une flamme exempte de fumée, pourrait donc être avantageusement employé soit à l'éclairage, soit pour détacher les étoffes. Ce produit absorbe rapidement le chlore, même à la lumière diffuse et à la température ordinaire en s'échauffant. Si l'on évite de faire intervenir un excès de ce gaz, qu'on lave à l'eau chargée de carbonate de soude le liquide provenant de cette réaction et qui fume fortement à l'air en raison de l'acide chlorhydrique qu'il retient en dissolution, puis que finalement on le fasse digérer sur du chlorure de calcium anhydre, on obtient un

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

produit complexe, qui, soumis à une rectification ménagée, permet de séparer au commencement une petite quantité du carbure primitif altéré. On dit que les dernières parties qui passent à la distillation sont des dérivés par substitution du carbure primitif dans lesquels un équivalent d'hydrogène a été remplacé par du chlore. Si l'on met à part la portion intermédiaire et qu'on la redistille, on peut recueillir une certaine quantité d'un liquide limpide et très-mobile bouillant entre 98° et 103°, dont la composition est exactement celle du chlorure d'amyle.

C'est ce que démontrent du reste les analyses suivantes :

I. 0^{gr},426 de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde noir de cuivre, 0^{gr},392 d'eau et 0^{gr},877 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},394 du même produit nous ont donné 0^{gr},537 de chlorure d'argent, soit 0^{gr},132 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone	56,14	»	C ¹⁰	60,0	56,33
Hydrogène	10,21	»	H ¹¹	11,0	10,33
Chlore	»	33,50	Cl	35,5	33,34
				106,5	100,00

La densité de vapeur de ce produit confirme pleinement les résultats des analyses précédentes. En effet, voici les nombres que nous a fournis l'expérience :

Température de l'air	11°
Température de la vapeur	155°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,403
Capacité du ballon	209 ^{cc}
Baromètre	0 ^m 754
Air restant	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre	4,984
Et par suite pour la densité cherchée	3,854
Le calcul donne	3,721

Traité par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, le produit échange son équivalent de chlore contre un équivalent de sulfure et donne naissance au sulfure d'amyle.

Remplace-t-on le monosulfure par le sulfhydrate de sulfure de potassium, on engendre le mercaptan amylique.

Nous n'avons pas poussé plus loin ces réactions, qui ne nous auraient rien donné de plus.

Si l'on soumet à des rectifications ménagées l'huile volatile d'où l'on a séparé les hydrures d'amyle et de caproylène, on voit la température se fixer pendant assez longtemps entre 90° et 96°; si l'on met à part tout le liquide qui passe entre ces limites de température et qu'on le redistille avec soin, on parvient, en opérant sur des quantités de matière un peu notables, à isoler un produit qui, purifié par l'agitation avec l'acide sulfurique au maximum de concentration, des lavages à l'eau chargée de carbonate de soude et la dessiccation sur du chlorure de calcium, bout entre 92° et 94°. C'est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur rappelle celle de l'hydrure de caproylène. Sa densité est de 0,6995 à la température de 16°. Le chlore l'attaque surtout à l'aide d'une douce chaleur et donne des produits analogues à ceux que fournit l'hydrure de caproylène.

Plusieurs analyses concordantes de ce produit conduisent à la formule



qui se trouve confirmée par la densité de vapeur.

En effet, l'expérience nous a fourni les nombres suivants :

Température de l'air	11°
Température de la vapeur	152°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,877
Capacité du ballon	508 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,742
Air restant	0
D'où l'on déduit le poids du litre	4,676
Et par suite pour la densité cherchée	3,616
Le calcul donne	3,522

Ce composé ne serait donc autre que l'hydrure d'*œnanthyle* et par suite le point de départ des divers dérivés de la série œnanthylrique.

En continuant la distillation du liquide, d'où le produit précédent a été séparé, on observe encore que le thermomètre oscille pendant assez longtemps entre 115 à 120°. Le produit condensé, soumis comme les précédents à l'action successive de l'acide sulfurique et du carbonate de soude, séché sur du chlorure de calcium anhydre et redistillé, se présente sous la forme d'un liquide incolore et très-mobile, dont l'odeur se rapproche de celle des carbures précédents. Sa densité est de 0,726 à la température de 15°. Il bout entre 116 et 118°. L'analyse de cette substance, qu'on peut considérer comme l'hydrure de *capryle*, nous a donné les résultats suivants :

0^{gr},429 de matière ont donné 0^{gr},605 d'eau et 1^{gr},324 d'acide carbonique.

Résultats qui traduits en centièmes conduisent aux nombres suivants :

			Théorie.	
			C ¹⁶	H ¹⁸
Carbone	84,15	C ¹⁶	96	84,21
Hydrogène	15,65	H ¹⁸	18	15,79
	99,80		114	100,00

La détermination de la densité de vapeur de ce produit confirme pleinement la formule précédente qui représente 4 volumes de vapeur. En effet l'expérience nous a fourni les résultats suivants :

Température de l'air	13°
Température de la vapeur	159°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,779
Capacité du ballon	382 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,752
Air restant	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre	
le nombre	5,185
Et par suite pour la densité cherchée	4,010
Le calcul donne	4,015

En continuant la rectification de l'huile restée dans la cornue, nous sommes parvenus à isoler trois autres carbures d'hydrogène, qui présentent après la purification les caractères suivants :

Le premier bout entre 136 et 138°, sa densité est de 0,741 à la température de 15°; son odeur, analogue à celle des composés précédents, a quelque chose de légèrement citronné.

L'analyse élémentaire de cette substance nous a donné les résultats suivants :

0^{gr},393 de matière ont donné 0^{gr},556 d'eau et 1^{gr},214 d'acide carbonique.

Ces résultats traduits en centièmes conduisent aux nombres suivants :

			Théorie.	
			C ¹⁸	H ²⁰
Carbone	84,23	C ¹⁸	108	84,37
Hydrogène	15,71	H ²⁰	20	15,63
	99,94		128	100,00

La détermination de la densité de vapeur de ce produit confirme pleinement la formule :



En effet l'expérience nous a fourni les résultats suivants :

Température de l'air	44°
Température de la vapeur	181°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,859
Capacité du ballon	373 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,757
Air restant	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre le nombre	5,862
Et par suite pour la densité cherchée	4,541
Le calcul donne	4,508

Le second bout entre 160 et 162°. C'est un liquide incolore et très limpide, qui présente une odeur citronnée plus manifeste que le précédent. Sa densité est de 0,757 à la température de 15°. Le chlore l'attaque ainsi que les autres en fournissant des produits de substitution régulière.

L'analyse fournit les résultats suivants :

0^{gr},405 de matière nous ont donné 0^{gr},571 d'eau et 1^{gr},253 d'acide carbonique.

Ces résultats traduits en centièmes conduisent aux nombres suivants :

		Théorie.	
Carbone	84,36	C ²⁰	120
Hydrogène	15,65	H ²²	22
	100,00		142
			100,00

La formule précédente correspond à 4 volumes de vapeur ainsi que l'établit l'expérience suivante :

Température de l'air	12°
Température de la vapeur	190°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,938
Capacité du ballon	362 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,753
Air restant	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre	6,516
Et par suite pour la densité cherchée	5,040
Le calcul donne	5,001

Enfin le troisième produit que nous avons extrait de l'huile volatile d'Amérique bout entre 180 et 184°. C'est un liquide incolore et limpide dont la densité est de 0,765 à la température de 16°. Son odeur est moins agréable que celle des composés précédents.

Son analyse conduit à la formule



qui correspond à 4 volumes de vapeur. En effet :

L'expérience fournit le nombre	5,458
Le calcul donne	5,494

A cette classe de produits intéressants vient se rattacher la paraffine qui les accompagne constamment dans les pétroles d'Amérique, et qui se caractérise comme eux par une grande indifférence chimique. Peut-être même existe-t-il plusieurs carbures solides constituant des paraffines distinctes, formant des mélanges analogues à ceux que nous présentent les carbures liquides : c'est un problème que nous nous proposons de résoudre.

En résumé nous avons retiré de la portion des huiles volatiles d'Amérique, qui bout au-dessous de 200°, sept carbures d'hydrogène homologues, appartenant à la série remarquable dont le gaz des marais forme le premier échelon. Chacun de ces carbures est attaqué par le chlore, et le premier terme de cette substitution représente l'éther chlorhydrique de l'alcool correspondant, ces carbures pouvant à juste titre être considérés comme le point de départ des divers alcools homologues de la série éthylique.

A l'exception de l'hydrure de caproylène, dont nous avons fait une étude assez complète, nous n'avons fait qu'esquisser dans ce travail l'histoire de ses homologues supérieurs; mais il est facile de prévoir quels sont les composés qui pourraient naître de l'action réciproque de ces carbures avec divers réactifs.

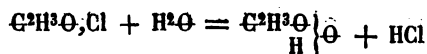
Ces recherches sont encore fort incomplètes; nous les poursuivons d'une manière très-active et prochainement nous en ferons connaître les résultats. Nous pouvons annoncer dès à présent que nous avons préparé les différents éthers chlorhydriques qui se rapportent à ces divers carbures et que nous avons pu constater qu'ils se comportent à l'égard des réactifs de la même manière que les chlorures d'amyle et de caproyle; nous en ferons l'objet d'une communication spéciale. Tous sans exception, dans leur contact avec le sodium, donnent naissance à cette coloration bleue violacée signalée par M. Bouis dans son beau travail sur l'alcool caproylique.

Nous donnerons en terminant, sous forme de tableau, la composition de ces différents carbures, en disposant en regard les chiffres qui représentent leurs densités ainsi que leurs points d'ébullition.

Noms.	Formules.	Densité.	Point d'ébullition.
Hydrure d'amylo	$C^{10}H^{12} = 4 \text{ vol. vap.}$	0,628	30°
— de caproylène	$C^{12}H^{14} =$ —	0,669	68
— d'œnanthyle	$C^{14}H^{16} =$ —	0,699	92° à 94
— de capryle	$C^{16}H^{18} =$ —	0,726	116 à 118
— de pélargyle	$C^{18}H^{20} =$ —	0,741	136 à 138
— de rutyle	$C^{20}H^{22} =$ —	0,757	160 à 162
— —	$C^{22}H^{24} =$ —	0,766	180 à 184

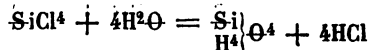
Sur quelques nouvelles combinaisons organiques du silicium [Suite],
par MM. C. FRIEDEL et J. M. CRAFTS (1).

Si l'on admet que la formule du chlorure de silicium est $SiCl_4$, et si l'on prend ce composé comme type des combinaisons du silicium, l'hydrate silicique normal, dérivé de ce chlorure de la même manière que l'acide acétique l'est du chlorure d'acétyle, sera représenté par la formule



Chlorure
d'acétyle.

Acide
acétique.



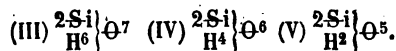
Chlorure
de silicium.

Hydrate
silicique.

D'après ce que nous savons des propriétés des hydrates des radicaux polyatomiques, cet acide silicique normal pourra fournir un certain nombre d'anhydrides en perdant des quantités croissantes d'eau. Ainsi l'on aura d'abord les anhydrides



En supposant que deux molécules d'acide silicique normal se sou-
dent en perdant 1, 2 et 3 molécules d'eau, on aura encore



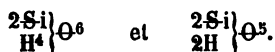
M. Odling (2) a déjà signalé l'existence de trois genres de silicates qu'il a appelés *orthosilicates*, *métasilicates* et *silicates intermédiaires*. Les

(1) Voir ce même volume, p. 174.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 48.

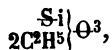
orthosilicates correspondent à l'hydrate silicique normal; les métasilicates au premier anhydride de ce dernier; et les silicates intermédiaires sont formés par l'union d'une molécule d'orthosilicate et d'une molécule de métasilicate. M. Odling fait ressortir l'analogie qui existe entre ces trois genres de sels et les phosphates, les métaphosphates et les pyrophosphates.

D'après l'énumération que nous avons faite des hydrates siliciques possibles, en nous bornant aux plus simples, quoiqu'il existe beaucoup de raisons pour croire que certains silicates correspondent à des hydrates siliciques d'une condensation plus élevée, — d'après cette énumération, aux trois genres précédents, il viendrait s'en ajouter deux autres correspondant aux hydrates

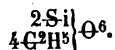


Le premier de ces hydrates est isomérique avec l'hydrate métasilicique.

Les trois éthers siliciques décrits par Ebelmen sous les noms de silicate, bisilicate et le tétrasilicate éthylique, appartiennent le premier au genre des orthosilicates, et le dernier au genre dont l'anhydride (III) est le type. Quant au bisilicate, il peut se rapporter au genre métasilicique et se formuler



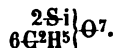
aussi bien qu'au genre dont l'anhydride (IV) est le type et se formuler alors



La première hypothèse est la plus simple; mais le point d'ébullition élevé du bisilicate donne une certaine probabilité à la seconde, surtout si l'on se rappelle que l'éther métaphosphorique bout à une température de beaucoup inférieure à celle du phosphate d'éthyle. Pour trancher la question, il faudra prendre la densité de vapeur de cet éther, ou chercher à en déduire un dérivé chloré, analogue à la monochlorhydrine de l'éther silicique que nous avons obtenue. C'est ce que nous nous proposons de faire.

On ne connaissait pas jusqu'ici d'éther silicique répondant à l'hydrate (III), ou aux silicates intermédiaires de M. Odling. Ayant préparé des quantités considérables d'éther silicique (nous avons opéré sur 800 grammes de chlorure de silicium), nous avons réussi à isoler dans les produits bouillant à une température supérieure à celle de l'éther

silicique normal, une certaine quantité d'un produit présentant une composition qui peut être exprimée par la formule



En effet, ce produit a donné à l'analyse, pour une partie recueillie, de 230 à 240°

		Théorie.
C	41,96	42,10
H	8,92	8,77

Une autre partie recueillie, de 225 à 240°, contenait

		Théorie.
Si	= 15,86	16,37

Le point d'ébullition de ce produit est assez éloigné de ceux du silicate (165°) et du bisilicate (au-dessus de 350°) pour qu'on ne puisse pas craindre d'avoir eu entre les mains un mélange de ces deux corps, surtout après plusieurs distillations.

Nous avons essayé de prendre la densité de vapeur du produit; nous l'avons trouvée de 13,5 au lieu de 11,7 qu'exigeait la théorie; nous citons ce résultat tel quel, parce qu'il nous semble démontrer la condensation plus grande de ce nouvel éther. Ni le silicate, ni le bisilicate n'auraient pu fournir un nombre aussi élevé. Quant à l'excès sur le nombre théorique, il s'explique très-bien par la présence d'une petite quantité de bisilicate qui était restée liquide à la température à laquelle on avait pris la densité (302°). L'excès n'était d'ailleurs pas très-considérable, ainsi que le prouve le dosage de silice qui a été fait sur le liquide resté dans le ballon, et qui a fourni 16,82 de silicium % (1).

Silicium-éthyle. Nous occupant des combinaisons organiques du silicium, nous étions naturellement amenés à chercher s'il serait possible d'obtenir des silicium-éthyles analogues aux stannéthyles.

Nous avons réussi à préparer l'un de ces composés en faisant réagir le chlorure de silicium sur le zinc-éthyle. Ces deux corps sont sans action l'un sur l'autre à froid; lorsqu'on les chauffe ensemble, dans des tubes scellés, à 140°, mélangés dans des proportions telles qu'il y ait 1 équivalent de chlore pour 1 de zinc, ils commencent à s'attaquer, et

(1) En partant des proportions de silicium que renferment le sesquisilicate (16,37) et le bisilicate (20,89), on voit que le liquide du ballon renfermait 1/10° de bisilicate. En retranchant 1/10° du poids de la vapeur, la densité descend à 12,15, nombre encore trop fort mais plus concluant que le premier, puisqu'il est corrigé de l'erreur provenant de la présence du bisilicate.

à 160°, au bout de trois heures, la réaction est complète. Lorsqu'on ouvre les tubes, on voit s'en dégager une quantité considérable d'un gaz hydrocarboné, brûlant avec une flamme peu éclairante. Dans le tube il reste un liquide, et un mélange de chlorure de zinc et de zinc métallique, ce qui explique la production des hydrocarbures. Le liquide se sépare à la distillation en plusieurs produits. L'ébullition commence vers 40°, et à cette température il passe, mélangé avec du chlorure de silicium, un hydrocarbure très-volatil qui seul ne se condense pas à la température de 0°, qui brûle avec une flamme éclairante et qui paraît avoir été tenu en dissolution par le chlorure de silicium. Vers 60°, on recueille une quantité notable de chlorure de silicium; puis le thermomètre monte rapidement jusqu'à 150°, et la plus grande partie du liquide restant passe entre 150 et 155°.

La portion distillée entre 60 et 150°, traitée par l'eau, donne les produits de décomposition du chlorure de silicium et une certaine quantité de liquide ayant les mêmes propriétés que celui recueilli entre 150 et 155°.

Ce dernier, lavé à l'eau et à la potasse, pour le débarrasser d'une petite quantité de chlorure de silicium dont la distillation ne l'avait pas entièrement séparé, puis séché et distillé, a passé à la distillation entre 152 et 154°. Il est plus léger que l'eau, inattaquable par la potasse et par l'acide azotique ordinaire. Il brûle avec une flamme éclairante en répandant des fumées blanches de silice.

A l'analyse, il a donné :

		Théorie
		$\text{Si, 4C}^2\text{H}^5$
C	66,25	66,67
H	13,83	13,89

La densité de sa vapeur a été trouvée de 5,13 au lieu de 4,99 exigé par la formule précédente.

Nous n'avons pas encore réussi à faire un dosage du silicium contenu dans ce liquide, n'ayant pas trouvé de procédé convenable pour l'attaquer.

Le silicium-éthyle que nous avons obtenu est donc simplement dérivé du chlorure de silicium par remplacement de Cl^4 par $4\text{C}^2\text{H}^5$. Il correspond au distannéthyle de M. Frankland, en écrivant la formule de ce produit $\text{Sn, 4C}^2\text{H}^5$; c'est, comme ce dernier, une combinaison dont les affinités sont saturées, ce qui explique sa grande stabilité.

Nous continuons l'étude de ce produit, ainsi que celle des éthers siliciques.

Recherches sur le zinc-éthyle, par MM. BEILSTEIN et R. RIETH.

I. PRÉPARATION DU ZINC-ÉTHYLE.

Nous avons trouvé avantageux de remplacer le zinc dans cette opération par un alliage de zinc et de sodium dans les proportions indiquées déjà par Gay-Lussac et Thénard. On procède de la manière suivante : 4 parties de zinc sont chauffées fortement dans un creuset de fonte, de manière à produire une vive volatilisation du métal ; on ajoute alors en 2 ou 3 fois 1 partie de sodium. Une très-vive réaction a lieu ; on remue la masse fondue avec une baguette de fer et on sort le creuset du feu. Après l'avoir laissé refroidir un peu à l'air, on verse la masse encore liquide dans un creuset de terre, qu'on a placé dans un second creuset pour empêcher la rupture totale du premier. On a rempli d'avance l'intervalle entre les deux creusets de sable sec. Après le refroidissement de la masse, on casse le creuset intérieur et on obtient un culot à la surface duquel adhère une couche de sodium qu'on enlève à l'aide d'un couteau. On jette alors le culot dans de l'eau froide pour enlever les dernières traces de sodium ; on le sèche en l'essuyant avec du papier joseph. Il faut éviter de le sécher par la chaleur, car à une température élevée cet alliage décompose l'eau. Si l'opération a bien marché, on obtient un alliage cassant, facilement pulvérisable et qui se conserve très-bien dans des flacons bouchés. Dans la préparation de cet alliage il faut surtout avoir soin de bien chauffer le zinc ; si la température n'est pas suffisamment élevée, le zinc ne s'allie pas au sodium. D'après les proportions indiquées, on trouve, comme il a été dit plus haut, du sodium non allié, mais cet excès est nécessaire si l'on veut obtenir un alliage cassant. Les alliages obtenus avec une quantité inférieure de sodium (p. ex. 5 parties de Zn et 1 partie de Na) sont ductiles et ne se laissent que très-difficilement réduire en poudre.

Pour préparer le zinc-éthyle, on prend 1 partie de l'alliage finement pulvérisé et on l'arrose dans un ballon de 1 partie d'iodure d'éthyle. Le ballon est mis en communication avec un tube traversant un manchon réfrigérant ascendant, dont l'extrémité communique avec un tube recourbé de 0^m,5 de long et qui plonge dans un autre tube plus large. Après avoir rempli le ballon et les tubes d'acide carbonique, on ferme le ballon et on verse dans le second tube extérieur une colonne de mercure de 0^m,5 à 0^m,7 de hauteur. Le ballon est ensuite chauffé au bain-marie à 60-70°. Bientôt la réaction commence ; on voit des bulles

de gaz déprimer la colonne de mercure. Si le dégagement du gaz est trop vif, on enlève le bain-marie. On continue ensuite à chauffer doucement jusqu'à ce que la réaction soit complète, ce qui a lieu pour 100 grammes d'iodure p. e. au bout de 2 heures. Tout le contenu du ballon est alors solide; on remarque souvent de beaux cristaux de la combinaison de zinc-éthyle avec l'iodure de zinc. On n'a qu'à tourner le réfrigérant pour distiller le zinc-éthyle dans un bain d'huile. On recueille à peu près la quantité théorique du produit; il est à remarquer que plus le dégagement de gaz a été vif, moins on obtient de produit; c'est surtout vers la fin de la réaction que le dégagement devient violent. La vapeur du zinc-éthyle attaque fortement les tubes de caoutchouc; on entoure donc ces derniers d'une ficelle humide ou on les enduit de suif et les recouvre d'un bout de tube de verre.

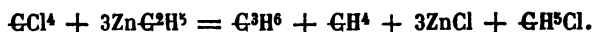
II. ACTION DES CHLORURES ORGANIQUES.

1. *Bichlorure de carbone* CCl_4 . Ce corps réagit vivement sur le zinc-éthyle. On ne l'ajoute que par petites portions. On chauffe doucement pour commencer la réaction. En refroidissant au besoin, on parvient facilement à obtenir un dégagement régulier de gaz. Pour constater la présence du *propylène* dans ce gaz, nous l'avons fait absorber par du brome; mais il a fallu le débarrasser d'abord du chlorure d'éthyle, produit secondaire qui est absorbé en grande quantité par le bromure formé. Il est impossible de séparer le chlorure d'éthyle du bromure par de simples distillations. Nous avons donc fait passer préalablement le gaz dégagé dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant pour le débarrasser de la majeure partie du chlorure d'éthyle; les dernières traces de ce dernier ont été absorbées par une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium. Le gaz, lavé à la suite par une solution aqueuse de potasse, se rendait alors dans le brome. La réaction terminée, on a agité le brome avec de la soude caustique; la couche huileuse qui s'est séparée a été lavée, desséchée et distillée. La presque totalité a passé à la température de 135° , et a été reconnue par l'analyse comme un mélange de bromures d'éthylène et de *propylène*.

0^{gr},5678 de matière ont donné 0,1343 eau et 0,3322 acide carbonique.

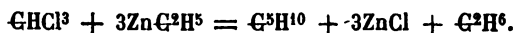
	$\text{C}^2\text{H}^7\text{Br}^2$ à 129°	Expérience : à 135°	$\text{C}^3\text{H}^6\text{Br}^2$ à 141°
C	12,7	16,0	17,8
H	2,1	2,6	3,0

La réaction s'explique par l'équation :



2. *Chloroforme*. Le chloroforme agit très-lentement sur le zinc-éthyle. On prend un excès du premier corps et l'on fait bouillir le mélange pendant plusieurs heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On constate que la réaction est terminée en faisant entrer des bulles d'air dans le ballon. Si l'on ne voit plus apparaître de fumées dues au zinc-éthyle, on remplit le réfrigérant d'eau à 40° et on chauffe encore quelque temps pour chasser les produits volatils dans le tube refroidi. On trouve alors dans ce dernier une quantité notable d'un liquide composé en majeure partie d'*amylène*. Nous avons constaté la présence de ce corps en traitant le produit par du brome. Une violente réaction a eu lieu et on a obtenu du bromure d'*amylène* bouillant à 175° qui a été analysé. Nous n'aurions qu'à répéter les indications précises de MM. Wurtz et Bauer sur ce dernier corps.

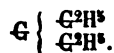
Pendant la réaction, le gaz dégagé n'était pas sensiblement absorbable par le brome. Dans le brome nous n'avons trouvé que quelques décigrammes d'un bromure qui commençait à distiller vers 135°. Les premières gouttes avaient la composition du bromure d'éthylène, les suivantes contenaient 16,6 % C et 2,7 % H. On pouvait dès lors supposer la formation d'une petite quantité de propylène, mais les dernières parties renfermant 19,0 % C et 3,4 % H, c'est-à-dire plus de carbone et d'hydrogène que n'en exige le bromure de propylène (17,8 % C, 3,0 % H), il est plutôt permis d'attribuer la quantité élevée de carbone à la présence d'une trace d'*amylène* transportée dans le brome par le courant de gaz. On a :



Cette réaction nous paraît d'autant plus remarquable qu'on ne connaît pas jusqu'ici de réaction en chimie qui permette de passer par une réaction nette du premier terme d'une série jusqu'au quatrième, comme dans ce cas où nous passons immédiatement de l'éthyle à l'*amylène*. Le chloroforme étant



on peut d'après cela considérer l'*amylène* comme



3. Le *sesquichlorure de carbone* C^2Cl^6 est facilement attaqué par le zinc-éthyle. Il est réduit à l'état de protochlorure.



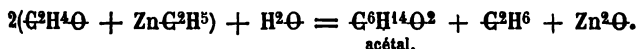
4. Le *protochlorure de carbone* C^2Cl^4 n'a pas été attaqué par le zinc-éthyle, même après une ébullition soutenue pendant plusieurs heures.

5. Le *bromure d'éthylène* agit lentement sur le zinc-éthyle. On fait bouillir un mélange des deux corps comme on l'a fait pour la réaction chloroforme. On ne parvient cependant pas à opérer une synthèse avec ces corps. Il se produit du bromure d'éthyle, et le gaz dégagé est totalement absorbé par le brome avec formation de bromure d'éthylène. On a donc :



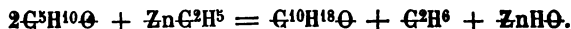
III. ACTION DES ALDÉHYDES SUR LE ZINC-ÉTHYLE.

1. *Aldéhyde acétique.* Si l'on chauffe pendant plusieurs heures un mélange de zinc-éthyle et d'un excès d'aldéhyde à la température de *l'ébullition* de ce dernier corps, on remarque que le zinc-éthyle entre peu en combinaison avec l'aldéhyde. Aucun gaz ne se dégage pendant la réaction. Si l'on chasse alors l'excès d'aldéhyde par la *distillation* au bain-marie, on obtient un résidu visqueux qui semble être décomposé par une plus forte chaleur. Nous avons donc ajouté de l'eau à ce résidu ; le mélange s'est échauffé et nous avons constaté un dégagement considérable d'un gaz brûlant facilement. Le liquide distillé a été agité avec une solution concentrée de chlorure de calcium ; on a obtenu une couche éthérée qui, convenablement purifiée, a présenté la composition de l'*acétal*. La formation de ce corps s'explique par l'équation :

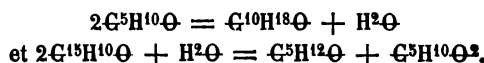


2. *Aldéhyde valérique.* Il était intéressant, d'après cela, de rechercher l'action des autres aldéhydes ; on pouvait espérer la formation des homologues de l'acétal inconnus jusqu'à ce jour. L'expérience n'a toutefois pas réalisé cette prévision. Les homologues de l'aldéhyde acétique sont facilement attaqués par le zinc-éthyle, mais il se forme dans ce cas une série de nouveaux composés, d'une constitution encore incertaine, dérivant des aldéhydes par simple élimination d'une molécule d'eau. Le produit de l'action de l'aldéhyde valérique sur le

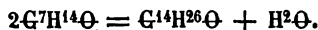
zinc-éthyle est traité par de l'acide sulfurique dilué pour enlever tout l'oxyde de zinc. Lavé à l'eau et desséché sur du chlorure de calcium, ce produit constitue une huile jaune, insoluble dans l'eau et ne présentant à la distillation aucun point fixe d'ébullition. Les analyses d'une portion distillée entre 200° et 250° ont donné des chiffres se rapprochant de ceux exigés par la formule $C^{10}H^{18}O$. On a :



Ce corps $C^{10}H^{18}O$ est identique avec un produit que M. Fittig a obtenu en chauffant l'aldéhyde valérique avec de la chaux vive. On sait que dans cette réaction l'aldéhyde valérique est dédoublé en alcool amylique et en acide valérique avec formation de quelques produits secondaires. Ce dédoublement exigeant l'intervention de l'eau, M. Fittig n'a pu expliquer cette réaction; mais un des produits secondaires prend justement naissance par l'élimination de l'eau de deux molécules d'aldéhyde; on a donc :



3. *œnanthol*. Nous n'avons qu'à répéter pour ce corps ce qui a été dit de l'aldéhyde valérique. On obtient un composé parfaitement analogue d'un point d'ébullition élevé, mais non fixe, et dont l'analyse s'accorde avec la formule $C^{14}H^{26}O$:



4. *L'aldéhyde benzoïque* est aussi facilement attaquée par le zinc-éthyle.

5. *Acétone*. On connaît beaucoup de corps qui dérivent de l'acétone par l'élimination de l'eau. Il était donc curieux de rechercher ce qui se passait dans le traitement avec le zinc-éthyle. L'expérience a prouvé que, dans ce cas aussi, l'acétone se dédouble comme sous l'influence de la chaux caustique. L'acétone agit vivement sur le zinc-éthyle; il se dégage un gaz qui passe par le brome sans en être absorbé. Après avoir chassé l'excès d'acétone, on a traité le résidu, comme il a été dit plus haut, avec de l'acide sulfurique dilué. Il s'est séparé une couche huileuse d'une forte odeur camphrée et ayant la composition de la *phorone*



C'est ce que M. Fittig a constaté dans la décomposition de l'acétone sous l'influence de la chaux vive.

Sur l'alcool dérivé de l'acétone par l'action de l'hydrogène naissant,
par M. C. FRIEDEL.

Il y a quelque temps, M. Kolbe (1) s'appuyant sur ses vues théoriques et sur les formules qu'il attribue à l'aldéhyde, à l'acétone et à l'alcool, a cherché à faire voir que l'alcool obtenu par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acétone ne doit pas être identique avec l'alcool propylique. Dans la note que j'ai publiée sur ce corps (2) j'avais réservé expressément cette question d'identité et je rappelais les faits remarquables d'isomérisie reconnus par M. Cannizzaro entre l'acide dérivé du cyanure de benzyne par l'action de la potasse et l'acide toluïque de Noad (3); c'était dire que je me proposais d'étudier l'action des réactifs oxydants sur le nouvel alcool.

En effet, au moment où la note de M. Kolbe m'est tombée sous les yeux, je m'occupais de ce travail, et j'aurais déjà publié les résultats que j'ai obtenus si je n'avais eu le désir de les rendre tout à fait concluants en opérant sur des produits dont la pureté ne pût laisser aucun doute. Arrêté par le manque de matière, je n'ai pu encore préparer une quantité suffisante du nouvel alcool en passant par l'iode. Quant à l'alcool purifié simplement par le bisulfite de soude, on peut toujours craindre qu'il ne renferme un peu d'acétone.

À défaut d'un produit entièrement pur, j'ai chauffé la substance purifiée à plusieurs reprises par le bisulfite, avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Le liquide recueilli dans le récipient avait le point d'ébullition de l'acétone; il ne réduisait pas l'azotate d'argent ammoniacal; il ne s'acidifiait pas à l'air; en même temps il s'était formé une petite quantité d'acide acétique. D'après cela, je suis porté à croire que les réactifs oxydants ne font qu'enlever au nouvel alcool les 2 atomes d'hydrogène qui s'étaient fixés sur l'acétone en régénérant ce dernier produit.

Pour prévoir un pareil résultat, il n'était pas besoin des idées théoriques de M. Kolbe. Il est clair qu'un corps obtenu par fixation d'hydrogène doit, en perdant cet hydrogène par l'action des réactifs oxydants, régénérer le produit primitif, à moins qu'il n'y ait eu, au moment de l'addition d'hydrogène, changement dans le groupement total des atomes. C'est seulement dans le cas d'une telle transposition des

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie* (5^e année, 22^e cahier). 1862.

(2) *Comptes rendus*, T. LV.

(3) *Comptes rendus*, T. LIV, p. 1225.

atomes qu'on aurait pu obtenir avec l'acétone le véritable alcool propylique.

Le produit obtenu n'en est pas moins un alcool. Il jouit de la propriété de former des éthers. Le sodium lui enlève de l'hydrogène avec formation d'une combinaison cristalline. Il ne diffère jusqu'ici des véritables alcools que par les propriétés de son aldéhyde, car l'acétone n'est autre chose que l'aldéhyde de cet alcool. Nous avons donc dans ce nouvel alcool le type d'une troisième grande classe d'alcools mono-atomiques qui vient se placer entre les alcools proprement dits et les hydrates d'hydrogène carbonés récemment découverts par M. Wurtz, mais plus près des premiers.

Je regrette de n'avoir, pour établir un fait aussi important, que des expériences incomplètes; mais en attendant plus longtemps pour annoncer les résultats que j'ai obtenus, je craindrais d'être devancé et je désire me réserver le droit d'étudier complètement l'alcool dérivé de l'acétone et ses congénères.

Sur le rouge d'aniline, par M. Georges DELVAUX.

Lorsqu'on chauffe pendant 6 à 8 heures, à une température d'environ 150° centigrades, un mélange de chlorhydrate d'aniline sec et d'aniline (un équivalent de chaque corps), il se forme une certaine quantité de fuchsine (dans ce cas chlorhydrate de rosaniline), que l'on peut extraire en traitant la masse par l'eau. On peut opérer en mélangeant l'acide chlorhydrique du commerce et l'aniline; on chauffe; lorsque l'eau est chassée, la matière rouge se forme.

Au reste, *tous les sels d'aniline*, chauffés avec l'aniline à 150° centigrades, donnent de la fuchsine (sels de rosaniline).

Le sulfate d'aniline sec, chauffé vers 200° à 220°, devient noir violacé et, traité par l'eau, donne également de la fuchsine (dans ce cas sulfate de rosaniline).

Une réaction curieuse m'a permis d'obtenir de notables proportions de matière colorante. On mélange du chlorhydrate d'aniline sec avec du sable (ou avec d'autres substances telles que : fluorure de calcium, silice gélatineuse, etc.); on chauffe pendant 3 heures à 180° centigrades. En traitant la masse par l'eau, la matière colorante se dissout.

En combinant ce dernier procédé avec celui dont j'ai parlé en commençant (chlorhydrate d'aniline et aniline), on obtient de très-forts rendements, même en chauffant à de basses températures. Voici la manière d'opérer :

On mélange un équivalent de chlorhydrate d'aniline sec avec 10 fois

son poids de sable sec et avec un équivalent d'aniline; on chauffe pendant 15 heures à 110-120° centigrades, ou pendant 5 à 6 heures à 150° centigrades, ou bien encore 2 à 3 heures à 180° centigrades. On traite la masse par l'eau bouillante et l'on obtient une grande quantité de matière colorante rouge (dans ce cas, chlorhydrate de rosaniline).

Le résidu insoluble dans l'eau se dissout dans l'alcool qu'il colore en rouge; il renferme donc une certaine proportion de matière colorante que l'on peut difficilement lui enlever par l'eau; mais en le traitant par un alcali (ammoniaque, chaux, soude) et en saturant ensuite par un acide, la liqueur d'abord incolore devient rouge; ce traitement permet d'enlever complètement la matière colorante formée.

Action de la vapeur d'eau sur le sulfure de barium,
par M. Charles LAUTH.

L'analogie qui existe entre le sulfure de calcium et le sulfure de barium, m'avait fait penser à la possibilité de fabriquer industriellement la baryte caustique en décomposant le sulfure de barium par la vapeur d'eau. On sait, en effet, que le sulfure de calcium soumis à la vapeur d'eau, à l'action de la vapeur d'eau, dégage de l'hydrogène sulfuré et se transforme en chaux caustique.

La réaction n'est pas la même avec le sulfure de barium qui, soumis aux mêmes influences, dégage de l'hydrogène et se transforme en sulfate de baryte, d'après la réaction :



ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la diffusion des vapeurs comme moyen de distinguer les densités de vapeur apparentes et les densités de vapeur réelles, par MM. J. A. WANKLYN et J. ROBINSON (1).

L'appareil employé par les auteurs se compose de deux ballons dont les deux cols courts s'engagent l'un dans l'autre sans fermer herméti-

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 547.

quément. Dans la paroi du ballon supérieur est soudé un tube recourbé pouvant donner passage à un gaz. Le ballon inférieur, plus volumineux que l'autre, sert à former et à recevoir la vapeur que l'on veut faire diffuser; le ballon supérieur sert à recevoir le gaz dans lequel la vapeur doit se diffuser.

L'atmosphère de ce ballon (air sec ou autre gaz) se renouvelle lentement par un courant de gaz qui entre par le tube soudé. Ce gaz s'échappe entre les deux cols. L'appareil est maintenu à une température supérieure au point de condensation de la vapeur.

La diffusion ayant eu lieu pendant quelque temps, on laisse refroidir l'appareil et on analyse le contenu du ballon inférieur. Ce ballon offre une capacité de 500 centimètres cubes et son col un diamètre d'un centimètre. La capacité du ballon supérieur est de 100 centimètres cubes environ.

La première substance sur laquelle les auteurs ont expérimenté est l'acide sulfurique monohydraté qui est converti à une température élevée en acide sulfurique anhydre et en eau. Comme la vapeur d'eau est plus légère que la vapeur d'acide sulfurique, la première doit diffuser plus rapidement que la dernière. Par conséquent, le résidu, après la diffusion doit être plus riche en acide anhydre que l'acide avant la diffusion. C'est ce qui arrive.

1^{re} *Expérience* :

Acide sulfurique monohydraté	95
Eau	5
	100

Après avoir fait diffuser pendant une heure à 520° le résidu du ballon inférieur était formé de :

Acide monohydraté	60
Acide anhydre	40
	100

2^e *Expérience* :

Acide monohydraté	99
Eau	1
	100

Après une diffusion à 435° prolongée moins longtemps que dans le cas précédent, le résidu renfermait :

Acide sulfurique monohydraté	75
— anhydre	25
	100

Dans les deux cas, le résidu renfermait des cristaux baignés par un liquide et répandait à l'air d'abondantes fumées.

3° *Expérience* : Perchlorure de phosphore. Il a été parfaitement décoloré de chlore et de protochlorure de phosphore, car il n'exerçait aucune action sur l'iodure de potassium et sur le sublimé corrosif.

On l'a fait diffuser pendant 45 minutes dans une atmosphère d'acide carbonique à 300°. Le résidu ayant été dissous dans l'eau, on a ajouté la solution de l'acide chlorhydrique et du sublimé corrosif, on a obtenu 0^{gr},0175 de calomel.

4° *Expérience* : La diffusion ayant été prolongée deux heures on a obtenu 0^{gr},0285 de calomel.

La réduction du sublimé corrosif ne laisse aucun doute sur la présence du protochlorure de phosphore dans le résidu.

Les gaz, qui s'échappent de l'appareil, contiennent du chlore libre, l'iodure du potassium amidonné prend une teinte bleue intense au contact du gaz contenu dans le ballon supérieur.

Sur l'influence de la pression sur la solubilité de quelques sels,
par M. K. MÖLLER (1).

Nous signalerons seulement le travail de M. Möller qui a pour objet des déterminations de solubilité de sels sous la pression ordinaire, et sous des pressions croissantes produites par le dégagement du gaz de la pile dans un appareil muni d'un manomètre.

Les sels étudiés ont été le chlorure de sodium, les sulfates de soude, de potasse et de chaux.

L'auteur a constaté que l'influence de la pression sur la solubilité, varie avec la température, au point que pour le sulfate de soude, par exemple, la solubilité croît à 0° avec la pression, et décroît au contraire à 15° quand la pression augmente.

L'accroissement de la solubilité avec la pression est surtout très-sensible pour le sulfate de chaux. De 1 à 20 atmosphères, la solubilité de ce sel croît comme les nombres 10 et 11.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par M. P. A. Favre, et d'après lesquels ce savant concluait que l'augmentation de solubilité ne dépendait que de l'élévation de température produite par la pression.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxvii, p. 386. 1862. N° 11.

**Sur les coefficients de réfraction des combinaisons homologues
liquides, par M. H. LANDOLT (1).**

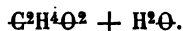
M. Landolt s'est proposé d'étudier la loi suivant laquelle varient les indices de réfraction des combinaisons liquides homologues. Dans le présent mémoire, il décrit les procédés qu'il a employés et il donne les résultats qu'il a obtenus dans une première série d'expériences.

Comme source lumineuse, il a employé un tube de Geissler étroit à gaz hydrogène, rendu lumineux par l'étincelle d'un appareil d'induction. La lumière rouge provenant de cette source se présente, lorsqu'on l'analyse au moyen d'un prisme, comme composée de trois bandes brillantes, l'une rouge, la seconde d'un bleu verdâtre, la troisième violette, dont les longueurs d'onde ont été déterminées par M. Plücker. Les mesures ont été faites au moyen d'un spectromètre de Meyerstein (2) et d'un prisme creux en verre noir fermé par des lames mobiles à faces parallèles.

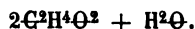
Nous ne pouvons pas entrer dans de plus longs détails sur la manière dont les expériences ont été exécutées. Nous ajouterons seulement que les mesures ont été faites à la température de 20°, mais qu'en général l'auteur a fait, pour le même liquide, une série de déterminations à des températures variables.

Le plus grand soin a été apporté à la préparation des substances employées, savoir : les acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque, cœnanthylque.

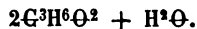
L'addition de l'eau diminue la densité et en même temps l'indice de réfraction de l'acide formique. Pour l'acide acétique on sait qu'il existe un maximum de densité correspondant à l'hydrate



Les indices présentent un maximum analogue, mais qui correspond à l'hydrate



L'acide propionique possède également un indice maximum répondant au même hydrate



Un mélange d'équivalents égaux des acides acétique et propionique

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. cxvii, p. 353. 1862. N° 11.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. cxviii, p. 91.

fournit un indice qui n'est pas la moyenne des deux indices, mais qui s'approche beaucoup de celui de l'acide propionique.

Les indices de l'acide butyrique décroissent immédiatement par l'addition de l'eau ; la densité croît au contraire entre certaines limites. Il en est de même des indices de l'acide valérique.

Des nombres obtenus, l'auteur déduit les conclusions suivantes :

Les indices de réfraction des acides homologues croissent avec le nombre des atomes de carbone et d'hydrogène. L'augmentation est peu régulière. L'acide formique et l'acide acétique ont à peu près le même indice.

Le coefficient de réfraction croît irrégulièrement comme l'indice (1). Il décroît avec la température, mais de quantités qui vont en diminuant à mesure que l'on monte d'un terme de la série homologue à un terme supérieur. L'acide formique fait seule exception.

Le coefficient de dispersion croît aussi avec le nombre des équivalents de carbone et d'hydrogène. L'acide formique fait encore exception, et son coefficient est plus grand que celui de l'acide butyrique.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la production de l'ozone par l'électrolyse, et sur la nature de ce corps, par M. J. SORET (2).

L'auteur s'est occupé de rechercher les conditions qui favorisent la production de l'ozone.

Il emploie un liquide formé de cinq volumes d'eau et d'un volume d'acide sulfurique concentré.

Les gaz dégagés à chaque pôle sont séparés l'un de l'autre. A cet effet, l'électrode négative est entourée d'un diaphragme en terre poreuse au-dessus duquel se place une petite cloche en verre terminée par un tube par lequel s'échappe l'hydrogène.

(1) L'indice de réfraction est exprimé d'après Cauchy pour les milieux faiblement réfringents par la formule

$$\mu = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

dans laquelle A est le coefficient de réfraction, B celui de dispersion, et λ la longueur d'onde.

(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 390.

Les électrodes sont formées de fils fins en platine allié d'iridium.

Le vase électrolytique offre un volume assez considérable pour que la température ne s'élève pas.

En employant une pile de Bunsen de 10 à 12 éléments, et refroidissant l'appareil dans de l'eau à 5 ou 6°, l'auteur annonce avoir obtenu une proportion de près d'une partie d'ozone sur 100 parties d'oxygène dégagé, et plus de 2 % d'ozone en entourant l'appareil d'un mélange de glace et de sel.

Ce gaz paraît supporter sans altération la dessiccation par l'acide sulfurique, se dissoudre sensiblement dans l'eau et donner des fumées blanches au contact de l'iodure de potassium.

M. Baumert avait admis que l'ozone était un suroxyde d'hydrogène, parce qu'en chauffant un tube traversé par un courant d'oxygène ozoné, le gaz dirigé ensuite dans un tube contenant de l'acide phosphorique, hydratait et liquéfiait cet acide.

M. de Marignac avait objecté que cette eau devait provenir d'un peu d'hydrogène entraîné par l'oxygène.

M. Soret a repris l'expérience de M. Baumert en faisant usage d'ozone tout à fait débarrassé d'hydrogène et de vapeur d'eau, et il n'a pas pu constater la moindre altération du dépôt d'acide phosphorique. Il aurait dû obtenir plus de 18 milligrammes d'eau si l'ozone eût possédé la formule HO^3 .

M. Soret a contrôlé cette expérience en dirigeant de l'oxygène ozoné porté au rouge, dans un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et il n'a pas observé de changement dans le poids de ce tube. La quantité d'ozone sur laquelle il avait opéré aurait dû lui fournir 15 à 20 milligrammes d'eau dans l'hypothèse de M. Baumert.

Recherches sur les combinaisons du rubidium,
par M. J. PICCARD (1).

La méthode employée jusqu'à présent pour extraire le rubidium des résidus salins qui le contiennent, présente cet avantage, qu'avec une quantité donnée de platine, on peut extraire des quantités presque illimitées de rubidium. L'essentiel est d'obtenir les précipités de chlorure platinate assez divisés pour que celui de potassium puisse être entièrement enlevé par des lavages à l'eau. A cet effet, on dissout le résidu

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXVI, p. 449. 1862, n° 16.

lin dans la plus faible quantité d'eau possible, et on le précipite à froid par une quantité suffisante de bichlorure de platine.

Après plusieurs ébullitions avec de l'eau, le précipité se réunit très-facilement, et on peut le laver par décantation, en le faisant bouillir pendant 10 à 12 minutes avec 3 ou 4 fois son volume d'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée.

Pour que la réduction du chloroplatinate de rubidium, par l'hydrogène, soit complète, il faut qu'elle s'opère à une température aussi basse et aussi régulière que possible. Le platine ainsi régénéré, transformé en chlorure, peut servir à extraire une autre portion de rubidium.

On peut purifier le chlorure de rubidium obtenu en le dissolvant dans 20 parties d'eau, précipitant à chaud par du bichlorure de platine et décantant lorsque la température s'est abaissée à 40 ou 50° ; le précipité est alors presque entièrement exempt de potassium ; on achève de purifier par plusieurs lavages.

Le meilleur moyen pour enlever le césium au rubidium consiste à transformer le chlorure en sulfate, puis en carbonate ; ce dernier, chauffé à une forte chaleur, est ensuite traité par de l'alcool chaud qui le dissout pas le carbonate de rubidium.

L'auteur a contrôlé l'équivalent de rubidium par l'analyse du chlorure ; la moyenne des nombres obtenus est 85,41 ; M. Bunsen avait trouvé 85,36. (L'auteur prend pour l'équivalent du chlore, le nombre 35,46, et pour celui de l'argent, 107,94.)

Il passe ensuite en revue les formes cristallines de quelques sels de rubidium.

Le chromate RbO, CrO_3 est isomorphe avec le chromate de potasse, le sulfate de potasse et le sulfate de rubidium. Il présente les faces

$$M, g^1, e^1, e^{1/2}, b^{1/2}, b^1.$$

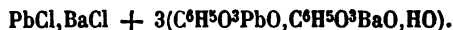
L'hyposulfate est également isomorphe avec l'hyposulfate de potasse. Ils sont tous deux hexagonaux. Les cristaux sont très-beaux et terminés aux deux extrémités.

L'isomorphisme se poursuit dans l'oxalate, dans le bioxalate, de même que dans le tartrate rubidio-sodique.

Le ferrocyanure $2\text{Rb}, \text{FeCy}_3 + 2\text{HO}$ se présente en beaux cristaux jaunes paraissant appartenir au type du prisme oblique dissymétrique.

Sur une nouvelle classe de combinaisons chimiques,
par M. J. NICKLÈS (1).

1° L'auteur revient sur la combinaison qu'il a obtenue autrefois en versant du chlorure de barium dans une dissolution moyennement concentrée du butyro-acétate de plomb et en abandonnant la liqueur à la cristallisation. Il en exprime la composition par la formule :



L'auteur en a déterminé la forme cristalline qui dérive d'un prisme à base carrée.

2° Quand dans une dissolution concentrée et chaude d'acétate de plomb on introduit du chlorure de sodium solide, il se précipite du chlorure de plomb. La liqueur abandonnée à la cristallisation dépose, outre du chlorure de plomb, des croutes opalines formées de cristaux distincts striés que l'eau décompose en chlorure de plomb et en un sel quadruple, moins riche en chlore, qui reste en dissolution.

Ce sel a pour formule :



Sa forme primitive dérive d'un prisme rhomboïdal oblique.

Ce sel est soluble à chaud dans son eau mère, ainsi que dans de l'eau salée à saturation. Il se sépare de ces solutions à l'état cristallin.

Au contact des acides, il se décompose en se recouvrant de chlorure de plomb.

3° L'auteur n'est pas parvenu à remplacer, par voie de substitution, le plomb par d'autres métaux et à préparer ainsi d'autres sels quadruples.

Sur quelques combinaisons de l'étain, par M. TSCHERNIAK (3).

L'hydrate d'acide stannique, obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'étain, est tout à fait amorphe; sa composition correspond à SnH^4O^4 (4); par une dessiccation prolongée, il forme une masse translucide à cassure conchoïde, SnH^2O^3 . Cet hydrate ayant été mal lavé,

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 388.

(2) M. Carius fait remarquer que les analyses de M. Nicklès ne s'accordent point avec cette formule compliquée et regarde les corps décrits par ce chimiste comme des mélanges.

(3) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*. Déc. 1861. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 334. 1862. N° 12.

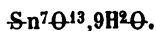
(4) H = 1; Sn = 118; O = 16.

et étant resté longtemps en contact avec l'eau, il s'en est séparé continuellement de très-petits prismes quadrangulaires d'étain métallique.

Lorsqu'on ajoute de l'hydrate stannique à une solution de protochlorure d'étain, le mélange devient vert, et après agitation avec de l'eau, il se dépose deux couches; la supérieure est bleue, l'autre jaune. La combinaison bleue, n'a pas été obtenue à l'état de pureté; traitée par l'acide azotique, elle donne, comme la combinaison jaune, de l'hydrate stannique blanc.

La combinaison jaune se forme seule, lorsqu'on emploie une solution très-étendue de protochlorure, ou lorsqu'on arrose des lames d'étain avec de l'acide azotique concentré. Cette combinaison a été déjà étudiée par M. Frémy et par M. H. Schiff. L'auteur pense que dans sa formation, il y a décomposition d'une partie du protochlorure d'étain, tandis que l'autre forme, avec une petite quantité d'hydrate, une combinaison soluble.

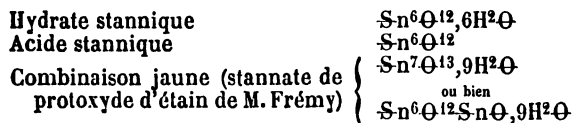
Cette combinaison jaune se transforme par la chaleur en acide stannique SnO_2 ; sa composition se représente par la formule



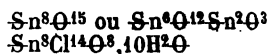
La potasse la dissout, comme l'a trouvé M. Frémy, et cette dissolution abandonne par l'évaporation de l'étain métallique, et donne par l'acide chlorhydrique du protochlorure d'étain; d'après l'auteur, cette décomposition ne se fait que lentement.

Chauffée à l'abri de l'air, elle se transforme en une poudre brune, qui a pour composition Sn^8O^{15} , et qui prend aussi naissance lorsqu'on chauffe l'acide stannique dans un courant d'acide carbonique ou d'ammoniaque.

La combinaison jaune ne se forme plus lorsqu'au lieu d'opérer à froid, on ajoute l'hydrate stannique dans une solution chaude de protochlorure d'étain acide; dans ce cas, il y a immédiatement dissolution et la liqueur brunâtre se prend par le refroidissement en une masse de petits cristaux nacrés qu'on exprime dans du papier. Leur composition s'exprime par la formule $\text{Sn}^8\text{Cl}^{14}\text{O}^8, 10\text{H}^2\text{O}$. Cette combinaison est soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle est peu stable, et ses solutions se troublent rapidement et déposent de l'acide stannique. L'auteur représente l'acide stannique et ses hydrates par les formules :



Combinaison brune
Oxychlorure



Il compare ces formules, d'après leur complication, à celles des hydrates de silice et aux combinaisons organiques.

L'auteur a essayé de préparer un stannate de chaux CaSnO_3 en fondant de l'acide stannique avec de la chaux, il a obtenu de très-petites aiguilles roses; des essais en grand pourraient fournir des cristaux mesurables.

Il a essayé en vain de produire des combinaisons analogues aux précédentes, à l'aide du protochlorure d'étain et de l'acide silicique ou de son hydrate.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le biiodure de mercure, et de l'acide iodhydrique sur le bisulfure de mercure, par M. KEMULE (1).

Lorsqu'on agit du mercure avec une solution d'acide iodhydrique en partie décomposé, pour lui enlever l'iode, le biiodure de mercure formé se dissout dans l'acide iodhydrique restant.

Si l'on fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, il ne se dépose pas de sulfure de mercure, à moins que la liqueur ne soit très-étendue; quand on l'étend ensuite, il se sépare une combinaison de bisulfure et de biiodure de mercure, ou du bisulfure de mercure.

Lorsqu'on fait digérer du sulfure de mercure, même cristallisé, avec de l'acide iodhydrique concentré et froid, ou étendu et chaud, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme du biiodure de mercure.

Sur l'oxyde et sur le carbonate d'argent cristallisés, par M. Herm. VOGEL (2).

Lorsqu'on précipite une solution d'azotate d'argent par de la soude et qu'on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à dissolution complète du précipité, la liqueur dépose par l'évaporation une masse violette feuilletée, noircissant à la lumière; c'est de l'oxyde d'argent cristallisé. Vue au microscope, cette masse est formée de croix et de cristaux groupés en étoiles à trois, quatre et six branches qui paraissent appartenir au type régulier; avec le temps ces cristaux

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. II, volume supplément., p. 101. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVII, p. 471. 1862. N° 24.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVII, p. 288. 1862. N° 21.

deviennent assez volumineux pour présenter des octaèdres au simple grossissement d'une loupe.

Après quelques semaines, la solution ne fournit plus de cristaux d'oxyde, mais des aiguilles transparentes, jaune-citron, formées de carbonate d'argent. Elles se forment aussi lorsque la liqueur ne renferme pas de potasse. Ces cristaux sont moins nets que les précédents, ils sont souvent terminés par un biseau de 120° ; d'autres fois, ils ont un aspect plumeux.

Lorsque la liqueur ne contient pas de soude, mais seulement de l'oxyde d'argent dissous dans l'ammoniaque, le carbonate qui s'y dépose affecte la forme de rhomboèdres, dont l'angle paraît voisin de celui du spath calcaire, quelquefois aussi il montre la forme de tables triangulaires dérivées du rhomboèdre. La lumière colore ces cristaux en gris, et ils deviennent alors violets, au contact de l'acide chlorhydrique; il y a donc eu réduction et formation d'oxydure d'argent. La potasse, à la température de 200° , les brunit en leur enlevant l'acide carbonique.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Recherches chimiques sur quelques minéraux,

par M. RAMMELSBERG (1).

Kobellite. La kobellite a été trouvée par Setterberg en 1840, dans les mines d'Hvena, en Suède; elle renferme du soufre, du bismuth, de l'antimoine et du plomb, avec un peu de fer et de cuivre, et appartient à la classe des sulfures doubles. Sa composition n'avait été déterminée qu'incomplètement à cause de la difficulté de doser le soufre. L'isomorphisme des sulfures de bismuth et d'antimoine d'un côté, celui des sulfures de plomb, de fer et de cuivre d'autre part, conduisent à regarder cette combinaison comme un mélange de sulfo-antimoniate et de sulfobismuthate de plomb, en négligeant le fer et le cuivre qui ne s'y trouvent qu'en faible quantité. Ce minéral est toujours accompagné de cobalt arsénical. Sa densité est 6,145 (Setterberg, 6,29 à 6,30). Le chloro l'attaque facilement, ce qui permet d'en faire l'analyse.

(1) *Monatsberichte der Koeniglichen Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. Mai 1862. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVI, p. 340. 1862. N° 14.

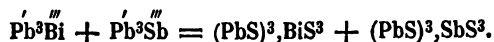
On a trouvé :

Soufre	18,22
Bismuth	18,60
Antimoine	9,46,
Arsenic	2,56
Plomb	44,25
Fer	3,81
Cuivre	1,27
Cobalt	0,68
	98,85

En défalquant de ces nombres le cobalt qui est mélangé à la substance sous forme de mispickel cobaltifère et le cuivre qui y est mélangé à l'état de cuivre pyriteux, et les quantités de soufre, de fer et d'arsenic qui correspondent à ces minéraux, l'auteur en déduit pour la composition de la kobellite les nombres suivants :

Soufre	17,47
Bismuth	20,52
Antimoine	10,43
Plomb	48,78
Fer	1,55
	98,75

dont il exprime les rapports par la formule :



Le *Sulfure cobalto-nickélique* (Kobaltnickelkies), de Müsen cristallisé en octaèdres, a été longtemps considéré comme du sulfure de cobalt. Il renferme 40,77 de cobalt et 14,61 de nickel, ce qui conduit à la formule générale $= \text{RS} + \text{M}^2\text{S}^3$. La méthode employée pour séparer le nickel du cobalt, a été celle de l'azotate de potasse ; c'est la plus exacte. Elle a permis de reconnaître la présence de 0,5 % environ de nickel dans la *cobaltine*.

Vivianite. La limonite d'Allentown, dans l'état de New-Jersey, renferme des cristaux de vivianite dont la composition diffère un peu, quant au rapport entre l'oxygène et le fer des autres variétés de vivianite qui renferment généralement 6 équivalents de protoxyde pour 1 de peroxyde de fer. Sa densité est 2,680, et sa composition :

		Oxygène.
Acide phosphorique	28,81	16,23
Peroxyde de fer	4,26	1,28
Protoxyde de fer	38,26	8,50
Eau	28,67	25,48

Le rapport entre l'oxygène de l'acide, de la base et de l'eau est sensiblement :: 5 : 3 : 8.

La vivianite d'Allentown est moins altérée que la plupart de celles dont on a fait l'analyse, à la réserve de celle de Delaware, analysée par Fisher, qui ne renfermait pas du tout de peroxyde et dont la composition répondait à la formule $3\text{FeO}, \text{PhO}^3 + 8\text{HO}$. Celle d'Allentown contient 22 molécules de phosphate de protoxyde de fer pour 1 de phosphate de peroxyde.

Diopside et trémolite de Gulsjoe (Wärmland). La composition de ces silicates est la suivante :

	Trémolite.	Oxygène.	Diopside.	Oxygène.
Silice	57,62	30,22	55,11	29,37
Magnésie	26,12	14,89	18,39	14,80
Chaux	14,90		25,63	
Protoxyde de fer	0,84		0,54	

Dans l'un et l'autre l'oxygène de l'acide et celui des bases sont entre eux comme 2 : 1. La trémolite forme des prismes de 124° ; sa densité est = 3,003; elle renferme un peu d'eau et de fluor.

La densité du diopside qui accompagne cette trémolite est 3,249.

Scoloposite. Ce minéral précédemment décrit par M. de Kobell et trouvé dans le Kaiserstuhl accompagne des cristaux de pyroxène vert foncé. C'est un silicate complexe d'alumine, de chaux et de soude, accompagné de sulfates et de chlorures, et si l'on néglige ces deux derniers éléments, le rapport entre l'oxygène de la chaux et de la soude, de l'alumine, et de la silice, est très-sensiblement :: 1 : 1 : 3.

Sa formule peut se représenter le plus simplement par :



Voici la moyenne des analyses :

		Oxygène.
Chlore	1,36	0,31
Acide sulfurique	4,39	2,63
Silice	34,79	18,25
Alumine	21,00	10,64
Péroxyde de fer	2,70	
Chaux	15,10	
Magnésie	2,67	8,94
Soude	11,95	
Potasse	2,80	
Eau	3,29	2,92
	100,05	

Il y a une grande analogie entre ce minéral et la sodalithe, la haüyne et la noséane.

L'ittnérite paraît être une scolopsite altérée, renfermant plus d'eau et moins de bases.

Le pyroxène vert qui accompagne la scolopsite renferme :

		Oxygène.	
Silice	48,02	25,19	} 26,44
Alumine	2,67	1,25	
Chaux	25,34	7,24	
Prot. de fer	13,57	3,01	} 14,44
Magnésie	9,74	3,90	
Prot. de manganèse	1,28	0,29	
	<u>100,62</u>		

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'emploi de la dialyse dans la recherche médico-légale de l'acide arsénieux, par M. L. A. BUCHNER (1).

D'après les recherches de M. Graham, on peut appliquer la dialyse, c'est-à-dire la diffusion des liquides à travers des parois poreuses, à la recherche de l'acide arsénieux, des sels métalliques, de la strychnine, et en général des poisons solubles. La méthode qu'il emploie est très-simple. Il place le liquide organique dans le dialyseur ; après 24 heures, le liquide extérieur renferme une proportion notable de substances cristalloïdes diffusibles ; il est généralement incolore, et l'on peut y déceler facilement, après concentration par les réactifs ordinaires, les substances que l'on recherche dans la liqueur suspecte (2).

L'auteur a utilisé cette méthode pour trouver l'arsenic dans les intestins de poules mortes accidentellement par empoisonnement, et dans ceux d'une femme empoisonnée par la chair de ces poules. Les intestins et les différents organes furent coupés menus, mis en digestion avec un alcali, puis placés dans le dialyseur ; après plusieurs jours, l'eau extérieure était assez chargée d'arsenic pour donner, après avoir été acidulée, un précipité jaune par l'hydrogène sulfuré.

L'auteur cite encore un dernier exemple dans lequel il a retrouvé de l'arsenic dans les restes d'une personne morte empoisonnée.

(1) Buchner's *Repertorium für Pharmacie*, t. XI, p. 289. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVII, p. 89. 1862. N° 17 et 18.

(2) Voir *Répertoire de Chimie pure*. 1862, p. 108.

Cette méthode ne peut pas servir de base à une détermination quantitative, car le liquide contenu dans le dialyseur retient pendant très-longtemps de l'arsenic. Ce fait montre combien il est difficile d'expulser ce poison une fois qu'il a pénétré dans l'organisme.

L'emploi de la dialyse dans les recherches médico-légales présente encore l'avantage de ne pas altérer les matières sur lesquelles on opère, de sorte qu'on peut, dans le cas de résultats négatifs, les soumettre à d'autres essais.

Analyse du chlorure de chaux par le permanganate de potasse,
par M. A. EWERT (1).

La méthode de l'auteur consiste à ajouter au chlorure de chaux pesé, une quantité de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque assez considérable pour que tout le protoxyde de fer du sel double ne soit pas transformé en sesquioxyde, et à titrer l'excès au moyen du permanganate de potasse. Il pèse, d'une part, un gramme du chlorure à essayer, d'autre part, 3 grammes environ du sel double; il dissout ce dernier avec addition d'acide sulfurique dans 100 centimètres cubes d'eau; il en prend 10 centimètres cubes pour titrer le permanganate, puis il ajoute les 90 centimètres cubes qui restent à la solution de chlorure de chaux. En déterminant ensuite la quantité de protoxyde de fer qui demeure dans le mélange, il en déduit celle qui a été transformée en sesquioxyde, et par conséquent, la quantité de chlore correspondante.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide iodhydrique sur les éthers composés,
par M. E. LAUTEMANN (2).

Lorsqu'on fait passer dans l'essence de gaulthéria un courant rapide d'acide iodhydrique, ce dernier est absorbé avec élévation de la température. Si l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant quelque temps, elle se prend en masse. En séparant les cristaux de la partie

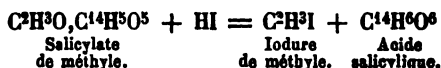
(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVII, p. 470. 1862. N° 24.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXV, p. 13. [Nouv. sér., T. XLIX.] Janvier 1863.

restée liquide et en les faisant cristalliser dans l'eau, on reconnaît qu'ils sont formés d'acide salicylique.

La partie liquide est de l'iodure de méthyle.

La décomposition s'est donc effectuée ainsi que l'indique l'équation:



Le benzoate de méthyle est décomposé de la même manière; le valérienat d'éthyle l'est au moins en partie.

Sur la nature et la constitution probables des acides diglycolamidique et triglycolamidique, par M. H. KOLBE (1).

M. Kolbe fait remarquer que l'acide diglycolamidique de M. Heintz (2) présente la composition et la plupart des propriétés de l'acide aspartique. On remarque bien une grande différence de solubilité; mais cette différence disparaîtrait peut-être par une étude plus complète de l'acide diglycolamidique.

Il pense que dans la réaction de l'ammoniaque étendue sur l'acide monochloracétique, il peut y avoir décomposition d'une partie de l'acide en acide chlorhydrique et en un corps $\text{HO}, (\text{C}^2\text{H})[\text{C}^2\text{O}^2]\text{O}$ qui s'ajouterait une fois ou deux fois à l'acide amidoacétique. Cette manière d'interpréter la réaction nous semble moins naturelle que celle indiquée par M. Heintz.

Les rapprochements indiqués par l'auteur n'en sont pas moins intéressants. Il pense que l'acide triglycolamidique pourrait être avec l'acide citrique, dans la même relation que l'acide diglycolamidique avec l'acide malique. Dans ce cas, on devrait pouvoir transformer les deux acides amidiques en acides malique et citrique par l'action de l'acide azoteux (3).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 99. [Nouv. sér., t. XLIX.] Janvier 1863.

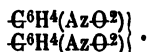
(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 314.

(3) Je regarde comme probable que l'acide diglycolamidique donnerait dans ces circonstances de l'acide diglycolique isomérique avec l'acide malique, et je pense que l'acide diglycolamidique est isomérique et non pas identique avec l'acide aspartique. Espérant convertir l'acide diglycolique en asparagine, j'avais chauffé le sel ammoniacal, rendu légèrement alcalin par un excès de carbonate d'ammoniaque, et j'ai vu se sublimer une amide cristalline que je n'ai pas analysée, mais qui était beaucoup plus soluble dans l'eau que l'asparagine. A. W.

Sur quelques dérivés du phényle, par M. E. FITTIG (1).

M. Fittig a fait voir, il y a quelque temps (1), que l'action du sodium sur la benzine monobromée fournit un hydrocarbure cristallisable auquel il a donné le nom de *phényle*, en le considérant comme faisant partie du groupe des radicaux alcooliques.

Il a étudié depuis l'action de l'acide azotique fumant sur le phényle, et a obtenu comme produit principal le *dinitrophényle*.



Pour séparer ce dernier de la bouillie cristalline formée, on filtre sur du coton-poudre, on lave à l'eau et on fait bouillir avec de petites quantités d'alcool, tant que celui-ci se colore en jaune. On dissout ensuite dans l'alcool la masse blanche qui reste en ayant soin d'en laisser une petite partie non dissoute, et on fait cristalliser. Après avoir répété 5 à 6 fois ces opérations, on a enfin le produit pur, séparé d'un autre beaucoup moins soluble dans l'alcool et plus nitré.

Le dinitrophényle cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 213°, décomposables avec dépôt de charbon à une température plus élevée. Il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool froid.

Le dinitrophényle traité par le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique, puis par un courant d'hydrogène sulfuré, fournit une liqueur rouge qui renferme deux corps différents, l'*amidonitrophényle* et le *diamidophényle*. On obtient, à peu près à volonté, l'une ou l'autre de ces bases; la première, lorsqu'on se contente de faire passer à froid le courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que tout se soit dissous; la seconde, lorsqu'on prolonge le traitement par l'hydrogène sulfuré, et qu'on chauffe la liqueur.

Il est d'ailleurs facile de séparer les deux produits, le diamidophényle étant seul soluble dans l'eau chaude, et étant presque entièrement précipitable de ses solutions dans l'eau, l'alcool et l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique étendu.

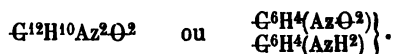
Pour obtenir l'amidonitrophényle pur, on évapore à sec au bain-marie la liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré, et l'on reprend le résidu par l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'acide sulfurique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 275. [Nouv. sér., t. XLVIII.] Décembre 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 297.

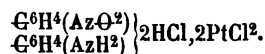
On sépare ensuite la base du soufre qui s'est déposé, en la dissolvant dans l'acide chlorhydrique bouillant moyennement étendu, et en la précipitant par l'ammoniaque. On l'obtient ainsi en flocons rouges qui présentent de l'analogie avec l'hydrate de peroxyde de fer. Après filtration et lavage, on redissout la substance dans l'alcool, et on ajoute à la solution chaude assez d'eau pour qu'elle commence à se troubler. Par le refroidissement, la base se sépare sous forme d'une poudre cristalline, que l'on fait encore cristalliser dans l'alcool. Elle constitue alors de petites aiguilles cristallines d'un rouge vif, fusibles à 160° et volatiles, avec décomposition partielle à une température plus élevée.

Sa composition répond à la formule :



Elle est presque insoluble dans l'eau à froid et à chaud ; très-soluble dans l'alcool. Ses propriétés basiques sont très-peu caractérisées. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, mais se précipite par le refroidissement, si la solution est assez concentrée. Par évaporation spontanée, on n'obtient pas non plus de chlorhydrate, mais seulement la base libre.

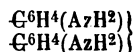
Le chlorure de platine donne, avec la solution chlorhydrique de la base, un précipité jaune floconneux très-instable, dont la formule paraît être



L'action du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré à chaud, transforme l'amidonitrophényle en diamidophényle, lentement, mais d'une manière complète.

Le diamidophényle s'obtient en précipitant par l'acide sulfurique la solution du produit dans l'acide chlorhydrique très-étendu. Le sulfate de diamidophényle est décomposé par l'ébullition avec l'ammoniaque; la base est redissoute, précipitée de nouveau à l'état de sulfate, mise en liberté par l'ammoniaque et purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante.

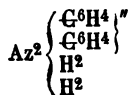
Le diamidophényle; dont la composition est exprimée par la formule



est identique avec la benzidine de M. Zinin. Il fond entre 118 et 119°. (C'est par erreur que les Traités de chimie indiquent 108° pour point de fusion de la benzidine.)

L'auteur a analysé le sulfate et le chloroplatinate.

La benzidine est une diamine.



dans laquelle le radical C^6H^4 doublé joue le rôle de radical diatomique.

L'auteur fait ressortir ensuite les relations qui existent entre le phényle, l'azobenzide, le sulfobenzide, l'azoxybenzide et divers autres corps du même groupe.

M. Zinin a fait voir que l'azoxybenzide comme quelques autres corps voisins, fournit par l'action de l'acide azotique deux produits isomériques qui se comportent différemment vis-à-vis des agents réducteurs.

M. Fittig a reconnu qu'il en est de même du phényle. Si dans la préparation du dinitrophényle, on n'a pas soin de laisser égoutter les cristaux sur du coton-poudre, et si l'on ajoute immédiatement de l'eau au produit, on n'obtient plus qu'une masse visqueuse qui empâte les cristaux. Une masse analogue se dépose dans l'acide azotique séparé des cristaux de dinitrophényle, lorsqu'on y ajoute de l'eau. Cette substance peut être séparée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, en un produit liquide, la nitrobenzine, et en un autre produit cristallisable en longues aiguilles incolores, brillantes et dures, fusibles à 93°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud. La composition de ce corps est la même que celle du dinitrophényle et l'auteur le désigne, pour rappeler ce fait, par le nom d'isodinitrophényle.

Il existe entre l'isodinitrophényle et le dinitrophényle des différences analogues à celles qui séparent l'isonitrazoxybenzide du nitrazoxybenzide.

Sur le monosulfhydrate éthylénique et sur l'acide iséthionique,

par M. L. CARIUS (1).

Au glycol correspond un oxysulfhydrate d'éthylène $\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \text{S}$, ou *monosulfhydrate éthylénique* que l'auteur a obtenu en faisant réagir l'oxychlorure d'éthylène (2) sur un excès de sulfhydrate de sulfure de potassium en solution alcoolique.

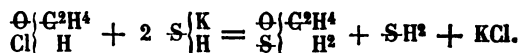
L'oxychlorure d'éthylène (chlorhydrine du glycol) a été préparé en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 257. [Nouv. sér., t. XLVIII.] Décembre 1862.

(2) Cette expression ne nous paraît pas tout à fait propre; elle s'appliquerait plutôt au composé $\text{C}^2\text{H}^4\text{OCl}^2$, formé par l'addition directe du chlore et de

chauffant au bain-marie du glycol avec du chlorure de soufre Cl_2S_2 en léger excès. On obtient de la sorte presque la quantité théorique de chlorhydrine.

La réaction entre la chlorhydrine et le sulfhydrate de sulfure de potassium est exprimée par l'équation



L'opération se fait dans un ballon muni d'un réfrigérant qui fait refluer les vapeurs; elle ne dure qu'un quart d'heure environ. La liqueur séparée du chlorure de potassium est évaporée à 30 ou 40° dans un vase plat, après saturation par l'acide chlorhydrique. Le résidu est ensuite repris par l'eau, et le sulfhydrate, qui se sépare, est lavé avec un peu d'eau, dissous dans une petite quantité d'alcool faible, filtré et évaporé dans le vide.

Le résidu est du monosulfhydrate éthylnique pur, à la condition que dans la préparation on ait évité de chauffer trop longtemps et que l'on ait fait l'évaporation à une température assez basse.

Le monosulfhydrate éthylnique constitue un liquide incolore, possédant la fluidité du glycol. Il offre une faible odeur de mercaptan. Il est plus dense que l'eau, peu soluble dans l'eau pure, très-soluble dans l'eau additionnée d'une petite quantité d'alcool, peu soluble dans l'éther.

Ne renfermant qu'un atome de soufre S, le monosulfhydrate éthylnique ne doit, d'après les hypothèses de M. Carius, échanger avec les sels qu'un atome d'hydrogène pour un atome de métal. C'est ce qui a lieu. La solution donne avec les sels des métaux denses, des précipités floconneux qui, particulièrement pour le plomb, le mercure et l'argent, deviennent rapidement grenus et se ramollissent au-dessous de 100° pour former des masses visqueuses. La combinaison mercurique est blanche, assez soluble dans l'alcool concentré, et se sépare de sa solution par évaporation lente, en aiguilles cristallines, recourbées et indéterminables. Elle renferme



Le précipité produit par les sels de zinc est blanc; celui de cuivre est bleu-verdâtre sale; celui d'argent est jaunâtre. Ils sont insolubles dans l'eau et dans les acides, assez solubles dans l'alcool et sont facilement décomposés par le sulfhydrate de sulfure de potassium.

l'oxyde d'éthylène. Le composé dont s'est servi M. Carius est la chlorhydrine de glycol ou chlorhydrate d'oxyde d'éthylène.

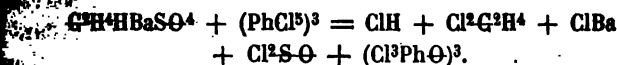
C. F.

L'acide azotique étendu, chauffé au bain-marie avec le monosulfhydrate éthylnique, attaque rapidement ce dernier et le transforme presque entièrement en acide iséthionique. Le produit ne renferme, outre cet acide, que des traces d'acide sulfurique et d'acide oxalique. L'acide iséthionique est obtenu pur, en neutralisant le mélange par le carbonate de plomb, et en décomposant la solution d'iséthionate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

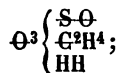
L'identité de cet acide a été constatée par la comparaison de ses sels de baryte et de potasse, avec les sels provenant de l'acide préparé par la solution de la solution aqueuse d'acide éthionique anhydre.

Ainsi, le monosulfhydrate d'éthylène fixe simplement 3 Θ pour se transformer en acide iséthionique. Cette réaction permet de supposer que la constitution de l'acide est analogue à celle du sulfhydrate, et que le premier comme le second dérive du glycol et de l'acide sulfurique.

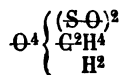
Ce qui vient encore à l'appui de cette manière de voir, c'est qu'en traitant l'iséthionate de baryte avec du perchlorure de phosphore on obtient de l'oxychlorure de phosphore, du chlorure de thio- et du chlorure d'éthylène, suivant l'équation :



Après cela, M. Carius donne à l'acide iséthionique la formule



L'acide disulfétholique serait représenté par la formule

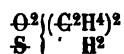


et l'on pourrait désigner ces deux composés par les noms d'acide *glycol-monosulfureux* et *glycol-disulfureux*, ou encore *éthylène-monosulfureux* et *éthylène-disulfureux*.

Dans la préparation du monosulfhydrate éthylnique, si l'on évapore la solution saturée par l'acide chlorhydrique de manière à faire bouillir l'alcool, le produit se prend par le refroidissement en une masse cristalline blanche qu'on purifie par lavage à l'alcool étendu froid et par cristallisation dans l'alcool. La production de ce corps est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le nouveau corps cristallise en aiguilles microscopiques, fusibles au-

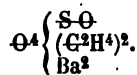
dessous de 60°, insolubles dans l'eau. Sa composition est exprimée par la formule



C'est de l'alcool diéthylénique dans lequel Θ est remplacé par S.

La solution alcoolique de ce produit est précipitée par les sels métalliques.

L'acide azotique étendu oxyde facilement le *monosulfhydrate diéthylénique* et le transforme en un acide qui forme des sels de plomb et de baryte assez solubles et dont le second renferme



Sur un produit de la distillation sèche de l'acide salicylique anhydre
par M. C. HAERKER (1).

On sait que dans la distillation sèche de l'acide salicylique anhydre il se produit, outre l'acide phénique, un corps cristallisable dont la composition est exprimée par la formule $\text{C}^6\text{H}^4\Theta$. Ce corps se trouve avec l'acide phénique, dans les parties recueillies au-dessous de 30°. Au-dessus de cette température, il passe un produit ressemblant à la térébenthine.

L'acide phénique a été chassé, en grande partie, par distillation; le corps $\text{C}^6\text{H}^4\Theta$ a été purifié par cristallisation dans l'alcool, avec addition de noir animal. Il forme des aiguilles blanches soyeuses, peu solubles dans l'eau et dans l'éther, solubles à froid dans 125 parties d'alcool d'une densité de 0,801 et plus soluble à chaud. Il fond à 103°.

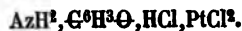
Le brome réagit sur les cristaux en présence de l'eau à froid; en chauffant le mélange à 100° dans un tube scellé, on complète la réaction et on obtient des cristaux blancs aciculaires, moins solubles dans l'alcool que la matière primitive, fusibles à 195°. Ces cristaux renferment $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}\Theta$.

Par l'action prolongée à froid de l'acide azotique concentré sur le corps $\text{C}^6\text{H}^4\Theta$, on obtient un produit nitré, soluble dans l'acide azotique, précipitable par l'eau, peu soluble dans l'alcool, cristallisant de sa solution alcoolique en aiguilles blanches, fusibles à 150°, et renfermant $\text{C}^6\text{H}^3(\text{Az}\Theta^2)\Theta$.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 249. [Nouv. sér., t. XLVII] Novembre 1862.

Le sulphydrate d'ammoniaque alcoolique, transforme ce produit nitré, à chaud, après plusieurs jours, en une base $C^6H^3O.AzH^3$, cristallisant en belles aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, peu solubles dans l'eau.

Le chlorhydrate de cette base est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il donne avec le chlorure de platine un précipité jaune cristallin, légèrement soluble dans l'eau et renfermant



Le corps C^6H^4O est soluble dans l'acide sulfurique et précipitable de sa solution par l'eau. Si l'on chauffe la solution pendant longtemps à 150° , l'eau ne la précipite plus, et après neutralisation par le carbonate de baryte, on obtient par l'évaporation des petits mamelons du sel de baryte d'un acide sulfoconjugué.

Sur les principes constituants de la résine de gaïac,

par M. HADELICH (1).

La résine de gaïac contient un acide qui, après avoir été considéré pendant longtemps comme de l'acide benzoïque, a été décrit en 1841 par M. Thierry (2) comme différent de ce corps, sous le nom d'acide gaïacique, et étudié depuis par MM. Pelletier et Deville (3) en même temps que plusieurs autres produits de la résine de gaïac. Cet acide est toujours accompagné d'une matière colorante jaune, et d'une résine qui est elle-même soluble dans les bases et forme avec elle des combinaisons cristallisables, ainsi que l'a montré M. Hlasiwetz (4). La matière colorante cristallise en petits octaèdres, à base carrée, lorsqu'on sature par l'acide acétique la liqueur obtenue en faisant bouillir la résine avec de la chaux. C'est un acide faible, soluble dans les alcalis et précipitable par le sous-acétate de plomb. Les cristaux de la matière colorante sont solubles dans l'alcool et l'éther, fort peu dans l'eau et dans la benzine. La couleur de ce produit devient plus foncée par les alcalis ; les acides étendus ne l'altèrent pas ; il renferme de l'azote. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en bleu d'azur. La coloration disparaît peu à peu.

L'acide résinogaïacique, obtenu d'après la méthode de M. Hlasiwetz, se dissout dans l'acide sulfurique avec une belle coloration rouge ;

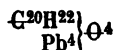
(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVII, p. 321. 1862. N° 22.

(2) *Journal de Pharmacie et des sciences accessoires*. 1841, p. 381.

(3) *Journal de Pharmacie*. 1844, p. 116.

(4) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 74.

l'eau précipite, de la solution sulfurique, un produit de substitution blanc. Il cristallise dans l'acide acétique en cristaux paraissant appartenir au système rhombique. Ses solutions dévient à gauche le plan de polarisation. Son analyse conduit à la formule $C^{20}H^{22}O^4$, comme l'a déjà trouvé M. Hlasiwetz; l'acide cristallisé contient en outre 1 molécule d'eau qu'il perd par la fusion. M. Hlasiwetz le considère comme bibasique, mais l'auteur a obtenu un sel de plomb tétrabasique



il y suppose l'existence du radical tétratômique ($C^{20}H^{22}$)^{iv}.

Les eaux-mères de l'acide résinogaïacique, évaporées à sec, puis traitées par l'alcool, donnent une solution fournissant une masse cassante soluble en partie dans l'éther. La partie soluble contient un acide incristallisable, l'acide *gaïaconique*, fusible vers 100°, insoluble dans l'eau, exerçant le pouvoir rotatoire à gauche, précipitable de sa dissolution alcoolique, par la baryte et les sels de plomb. Les agents oxydants le bleussent momentanément. Sa composition se représente par $C^{19}H^{22}O^6$, et celle du sel de plomb par $C^{19}H^{20}Pb^2O^6$; il existe un autre sel renfermant une plus grande proportion de plomb.

La partie insoluble dans l'éther, provenant des eaux-mères précitées, contient une résine β de la composition



soluble dans les alcalis et précipitable par les acides.

La composition immédiate de la résine de gaïac est, en résumé, la suivante :

Acide résinogaïacique	10,50	
Acide gaïaconique	70,35	iv
Résine β	9,76	
Gomme	3,70	
Partie ligneuse	2,57	
Principes fixes insolubles dans l'eau	0,79	
Acide gaïacique, matière colorante et pertes	2,33	
	100,00	

L'auteur n'a pas trouvé de glucoside dans ces produits, contrairement à l'assertion de M. Kosmann (1) suivant lequel la gaïacine (la résine pure) se dédouble par l'ébullition avec l'acide sulfurique en fournissant du sucre.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. xxxviii, p. 22.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 24 AVRIL 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

M. GUICHARD expose la suite de ses expériences sur l'iodure d'arsenic.

M. POUHARDE communique la première partie d'un mémoire sur le traitement des minerais argentifères.

M. POUHARDE rappelle à la société un procédé qu'il a décrit il y a quelques années pour la préparation du fer cristallisé par la réduction de l'oxyde de fer au moyen du zinc. Ce moyen a été appliqué à divers métaux.

SÉANCE DU 8 MAI 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

M. GRANDEAU communique de la part de M. BUNSEN quelques faits nouveaux relatifs au césium.

M. DEHERAIN rend compte d'un long travail sur le plâtrage des terres.

M. BOUIS donne quelques renseignements sur une pluie de terre tombée dans le Midi et il indique la nature de cette terre.

M. FRIEDEL rend compte d'un travail qu'il a entrepris avec M. CRAFTS sur l'action des alcools sur les éthers composés.

La société a reçu :

Une lettre de M. BACALOGLO, de Bucharest, annonçant l'envoi de plusieurs mémoires publiés dans les journaux allemands ;

Une réclamation de M. BÉCHAMP au sujet du travail de M. GUIGNET sur la pyroxyline ;

Une brochure intitulée : *Essai sur le remplacement du houblon dans la fabrication de la bière*, par M. FABRE-VOLPELIÈRE ;

Un numéro du *Bulletin du laboratoire de Chimie scientifique et industrielle*, de M. Ch. MÈNE, à Lyon ;

Examen des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, par M. E. KOPP ;

Deux brochures de M. Camille SAINT-PIERRE, intitulées : l'une, *De la Fabrication du vinaigre* ; l'autre, *Analyses chimiques pour servir à l'étude de quelques végétaux employés sur le littoral de la Méditerranée à la confection des engrais de ferme*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Dosage du mercure par les volumes à l'aide de liquteurs titrés,
par M. J. PERSONNE.

Le mercure n'est dosé jusqu'à présent que par deux méthodes : la voie sèche et la voie humide, selon qu'on s'adresse à des composés solides ou à des solutions mercurielles.

Par la voie humide, on le dose à l'état de protochlorure et même de mercure métallique, à l'aide de réducteurs appropriés, ou à l'état de sulfure. Cette méthode, toujours longue, ne présente pas toujours un degré de précision convenable. La voie sèche, d'une exécution plus rapide, et qui donne des résultats plus exacts, exige encore un temps relativement assez long ; elle ne peut s'appliquer qu'indirectement au dosage des solutions mercurielles, ce qui rend son emploi peu praticable dans ce cas, surtout s'il est nécessaire de faire de nombreux dosages d'une manière suivie.

C'est pour remédier à ces inconvénients que je me suis appliqué à trouver un procédé sûr et plus expéditif que les précédents. Ce procédé, qui présente la précision et la rapidité des procédés volumétriques, doit par cela même rendre d'utiles services aux chimistes.

Il est basé sur la combinaison, bien connue, du biiodure de mercure avec l'iode de potassium formant le sel double de *Polydore Boulay*, HgI_2KI , dont la dissolution aqueuse est incolore. En effet, si on prend une dissolution renfermant un équivalent de bichlorure de mercure et qu'on la verse goutte à goutte dans une dissolution de deux équivalents d'iode de potassium, on voit le biiodure de mercure, produit au contact des deux liqueurs, se dissoudre au fur et à mesure de la formation, jusqu'à ce que la solution mercurielle ajoutée soit égale en

volume à celle de l'iodure alcalin employé, selon l'égalité suivante : $\text{HgCl} + 2\text{KI} = \text{HgI}_2 + 2\text{KCl}$. La plus légère trace de bichlorure, ajoutée en excès, fait naître dans la liqueur un précipité rouge persistant qui lui communique une teinte rose très-sensible, même à la lumière artificielle. Cette coloration de la liqueur indique le terme de la saturation; elle donne à ce mode de dosage une précision et une netteté aussi grandes que le tournesol employé à accuser la saturation d'un acide par une base.

Cette méthode exige l'emploi de deux liqueurs normales :

1° *Liquueur normale titrante d'iodure de potassium* : on l'obtient en dissolvant 33^{gr},20 d'iodure de potassium pur dans l'eau pour faire un litre de solution. 10 centimètres cubes de cette liqueur représentant 0,1 de mercure métallique.

2° *Liquueur normale étalon de bichlorure de mercure* : elle se prépare en dissolvant 13^{gr},55 de bichlorure de mercure dans l'eau pour un litre de dissolution. La solution du sel mercuriel est facilitée par l'addition de 20 grammes de chlorure de sodium qui ne nuit en rien à la réaction, ainsi que tous les sels alcalins neutres. 10 centimètres cubes de cette liqueur représentent, comme la première, 0,1 de mercure. Cette liqueur sert à contrôler la pureté de la solution d'iodure alcalin. Si ces 10 centimètres cubes sont divisés en 100 parties égales ou degrés, chaque degré représentera 0,001 de mercure.

On peut préparer des liqueurs dix fois plus faibles, sans nuire à l'exactitude et à la netteté des résultats, ce qui permet de doser, à la rigueur, des fractions de milligrammes.

Dans la pratique, il n'est pas besoin d'avoir recours à l'emploi de l'iodure de potassium pur qu'il n'est pas toujours facile de se procurer. L'iodure du commerce convient parfaitement; la petite quantité de carbonate alcalin qu'il renferme n'apporte aucun obstacle au résultat. Il suffira donc d'avoir la solution normale de bichlorure dont on se servira pour titrer la solution normale d'iodure alcalin : on obtiendra cette dernière, très-rapprochée du titre indiqué plus haut, en dissolvant 34 à 35 grammes d'iodure sec du commerce dans l'eau de manière à faire un litre de solution.

Pour appliquer cette méthode de dosage aux composés mercuriels, il faut d'abord les transformer en solution neutre de bichlorure. On parvient à ce résultat au moyen d'un procédé général, déjà conseillé par M. Rivot, et qui peut s'appliquer à tous les composés mercuriels : c'est par l'action du chlore au sein d'une solution d'hydrate de potasse ou de soude.

Exemple de chloruration et de dosage du mercure dans le cinabre.

— On pèse, sur un petit papier, 1 gramme de cinabre réduit en poudre fine; le papier est plié en forme de cartouche que l'on introduit dans un matras d'essayeur : on verse dans le matras 20 centimètres cubes de solution de soude caustique (lessive des savonneries), dans laquelle on délaye la cartouche et son contenu par une vive agitation, puis on fait arriver dans la liqueur un courant de chlore qui n'a pas besoin d'être lavé. L'action du chlore est aidée par une très-légère chaleur qu'on élève successivement jusqu'à l'ébullition, quand toute la matière a disparu. Il est important que la chaleur soit bien ménagée au commencement de la réaction pour obtenir la dissolution complète de la matière; une portion refuse de se dissoudre si la chaleur est appliquée trop vite. La dissolution étant opérée et la liqueur saturée de chlore, on maintient l'ébullition pour chasser complètement tout le chlore en excès. Cette ébullition peut se prolonger sans crainte de perdre du mercure; car si une dissolution bouillante de bichlorure de mercure laisse perdre à l'état de vapeur une assez grande quantité de sel mercurique, il n'en est plus de même en présence des chlorures alcalins; dans ce cas, le sel mercurique est complètement fixe. La liqueur refroidie est versée dans un tube gradué; les matras ainsi que le tube abducteur du chlore sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau qui est ajoutée à la liqueur primitive de façon à obtenir 100 centimètres cubes de dissolution.

Le dosage est effectué en employant, par exemple, la liqueur normale d'iodure alcalin dont 10 centimètres cubes représentent 0,1 de mercure. On mesure 10 centimètres cubes de cette solution normale dans un petit vase à saturation, puis on y verse goutte à goutte la solution mercurique obtenue, en la mesurant avec la burette chlorométrique de Gay-Lussac, dont 10 centimètres cubes sont divisés en 100°; on agite sans cesse le vase à saturation et on arrête l'addition de la liqueur mercurique quand la liqueur présente une légère teinte rose persistante. L'opération terminée, on lit sur la burette le nombre de degrés employés : on voit qu'il a fallu 115° de la solution mercurique pour obtenir la saturation. La dissolution normale employée titrant 0,1 de mercure, il s'ensuit que les 115° de solution mercurique renferment 0,1 de mercure, et comme la totalité du mercure constituant le cinabre se trouve répartie dans 100 centimètres cubes ou 10,000°, le mercure trouvé par l'expérience est donné par la proportion $115 : 0,1 :: 10,000 : x$ soit $\frac{10 \cdot 000}{115} = 86,95 \%$ de mercure donné par l'essai; le calcul donne pour la composition du cinabre 86,21 %.

Les oxydes, sulfates, nitrates, etc., les sels à acides organiques, etc., en un mot tous les composés mercuriels, à très-peu près, peuvent être ainsi dosés. L'analyse du protochlorure a donné 85,47 % de mercure, calculé = 84,95; celle du cyanure a fourni 78,83 %, calculé 79,36.

Cependant les iodures de mercure ne peuvent être transformés ainsi directement en chlorures; il se forme dans ce cas une liqueur jaune acide de laquelle le chlore est impuissant à éliminer l'iode, et les solutions obtenues attaquent la liqueur d'iodure alcalin en mettant de l'iode en liberté. Mais il est facile de tourner la difficulté de la manière suivante: on dissout à chaud l'iodure pesé, dans l'hyposulfite de soude; on précipite le mercure dans la liqueur chaude, par une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque que l'on ajoute dans le matras même où la dissolution a été opérée. Le précipité qui se dépose bien est lavé et les eaux de lavage jetées sur un petit filtre qui retient les parcelles de sulfure entraînées. Les lavages terminés, le sulfure trouvé sur le filtre est réuni à celui resté dans le matras en y introduisant le filtre et son contenu, puis on ajoute la soude caustique, et l'opération est continuée comme elle a été décrite pour le cinabre.

Cette opération, d'une exécution très-rapide, s'appliquant à toutes les solutions mercurielles, fait que le mode de dosage que je viens de décrire pourra être mis en pratique dans un grand nombre de cas par les pharmaciens. Elle m'a permis de doser le mercure dans le biiodure; trouvé = 44,44, calculé = 44,05.

Il est important d'opérer le dosage, comme il a été décrit, en versant la solution mercurique dans l'iodure alcalin: en opérant autrement, c'est-à-dire en versant l'iodure dans la solution mercurielle, on ne peut plus obtenir de résultats exacts, par la raison que le biiodure formé devient d'autant plus difficile à redissoudre dans l'iodure alcalin, qu'on a mis plus de temps à effectuer la saturation, de sorte qu'à chaque opération les quantités de liqueurs ajoutées peuvent varier; de là des résultats inexacts.

Ce qui se passe pour les iodures de mercure fait prévoir que cette méthode de dosage ne pourra s'appliquer, au moins sans modifications, aux composés mercuriels qui sont associés à des métaux dont la dissolution peut altérer ou précipiter la solution d'iodure de potassium, ce qui peut être très-fréquent pour les minerais de mercure, par exemple. Il faudra, dans ce cas, avoir recours au procédé par la voie sèche.

Note sur l'iodure d'amidon; par M. P. GUICHARD.

J'ai dit dans une note précédente que l'iodure d'amidon ne précipite pas par le nitrate d'argent; quelquefois cependant j'ai observé un léger trouble. Cela tient à ce que l'iodure d'amidon n'avait pas été préparé d'avance, car l'iodure préparé récemment donne un léger précipité par le nitrate d'argent. Les expériences qui vont suivre indiqueront d'une manière claire la raison de cette différence d'action.

Quand on laisse l'iodure d'amidon exposé à l'air pendant quelques mois, il se décolore peu à peu; mais si on y ajoute de l'acide nitrique, il se recoloré en bleu.

Si on fait passer dans l'iodure bleu un courant d'air, d'hydrogène, etc., il se décolore encore, comme l'a observé M. Baudrimont; mais si on y verse de l'acide nitrique, il se recoloré comme précédemment.

L'iode existe donc dans l'iodure d'amidon à deux états différents: d'abord à l'état d'iodure incolore probablement identique à celui qui se forme par l'action de la chaleur, et à l'état d'iode libre dissous en quelque sorte dans l'iodure précédent et qui lui donne sa belle teinte bleue.

Cet iodure se forme immédiatement, car l'iodure sur lequel ont porté les expériences précédentes avait été préparé au moment même de s'en servir.

Cette considération nous donne parfaitement l'explication de l'action du nitrate d'argent. Si on fait une solution d'iode, l'une dans l'eau distillée, l'autre dans l'eau d'amidon, la solution aqueuse précipite immédiatement; au contraire, l'iodure ne donne qu'un léger précipité, et si on attend quelques heures on voit le précipité augmenter peu à peu et bientôt cesser de se former. Or, l'explication en est facile: en effet, quand nous versons le nitrate d'argent, l'iode libre se précipite aussitôt, de l'acide nitrique est mis en liberté et décompose une partie de l'iodure d'amidon incolore; l'iode ainsi mis à nu précipite l'excès de nitrate d'argent, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de nitrate d'argent ou d'iodure d'amidon incolore.

Il résulte évidemment de ce qui précède que si, dans cette liqueur, on verse au commencement de l'iodure de potassium, on saturera le nitrate d'argent, et alors l'iode mis en liberté par l'acide nitrique colorera la liqueur. Si, au contraire, on verse l'iodure de potassium à la fin, il est évident qu'il n'y aura aucune coloration. Le chlorure de calcium se comporte différemment, mais cela tient probablement à ce que l'iodure d'amidon formé est immédiatement précipité par le chlo-

rure de calcium; mais le chlorure de potassium se comporte comme l'iodure.

Action de la chaleur.

L'action de la chaleur sur l'iodure d'amidon a été expliquée par M. Baudrimont il y a trois ans, et je n'aurai que de très-légères modifications à apporter à ses conclusions. Quand on chauffe l'iodure d'amidon, il commence d'abord par prendre une couleur jaunâtre comme l'eau iodée, ce qui tient à ce que son iode libre se sépare de l'iodure incolore; il est évident alors que par le refroidissement la recoloration aura lieu. Si on prolonge l'action de la chaleur, l'iode est entraîné en vapeurs, mais comme elles sont très-denses, l'iode reste assez longtemps dans le tube, et par le refroidissement il peut encore se dissoudre, à moins qu'on insuffle de l'air à la surface, alors la recoloration ira plus loin; il en est de même si on prolonge l'action de la chaleur, mais alors il reste l'iodure incolore, aussi l'acide nitrique recolorera la liqueur. J'ai fait pour justifier cette action de la chaleur une expérience que je crois fort concluante et dont l'idée n'est, du reste, pas de moi. J'ai pris un thermomètre à poids que j'ai rempli complètement d'iodure d'amidon en profitant pour cela de l'action de la force centrifuge. J'ai fait chauffer cet appareil dans la vapeur d'eau et il s'est bientôt décoloré; au bout de quelques instants, je l'ai fermé au chalumeau et je l'ai laissé refroidir; il ne s'est pas coloré; mais en l'ouvrant et en y introduisant une goutte d'acide nitrique, il a repris toute sa couleur primitive. Cette expérience, jointe à celles de M. Baudrimont, ne peut, je crois, laisser aucun doute sur l'action de la chaleur.

Sur le plâtrage des terres arables, par M. DEHERAIN.

Les effets remarquables du plâtre sur la végétation du trèfle, de la luzerne et du sainfoin sont connus depuis une époque assez reculée, et les chimistes agronomes ont essayé à diverses reprises d'expliquer le mode d'action de cet amendement.

Il paraissait assez probable, au premier abord, que les plantes devaient absorber le plâtre en nature; que cette matière devait être pour elles un aliment, comme les phosphates, les nitrates ou les sels ammoniacaux; mais cette opinion, émise autrefois par M. H. Davy, ne put se soutenir après que M. Boussingault eut montré par l'analyse des cendres de trèfles et de luzernes plâtrés que le sulfate de chaux ne pénétre pas en nature dans les plantes, et que la quantité d'acide sul-

furique qu'on trouve dans les cendres des légumineuses plâtrées est loin d'être en rapport avec la proportion de chaux qu'y décèle l'analyse.

On crut plus tard que le plâtre avait pour but de retenir le carbonate d'ammoniaque qu'amène sur la terre arable la pluie qui a lavé l'atmosphère. Cette manière de voir a été combattue par M. Boussingault, et nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage qui a tant contribué aux progrès de la chimie agricole, à l'économie rurale, dans lequel il trouvera toutes les raisons qui viennent combattre cette hypothèse.

Plus tard, M. Kuhlmann attribua au plâtre la faculté de brûler les matières organiques contenues dans la terre arable, de les amener ainsi à un état plus favorable à leur assimilation par les plantes, en leur cédant de l'oxygène; le plâtre, transformé ainsi en sulfure, reprendrait ensuite de l'oxygène dans l'air, repasserait à l'état de sulfate et jouerait ainsi le rôle d'oxydant jusqu'à ce qu'il eût été entraîné par les eaux pluviales.

J'ai voulu soumettre cette hypothèse à une série de vérifications expérimentales; il me paraissait probable que si le plâtre jouait en effet le rôle de corps oxydant, il devait, comme l'air atmosphérique le fait dans la jachère, favoriser la production des nitrates.

Or, à l'aide des procédés si précis dus à M. Boussingault, il devenait facile de s'assurer si, en effet, une terre plâtrée fournit plus de nitrates qu'une terre normale, ou même qu'une terre divisée par du sable, artifice employé par M. Boussingault pour faciliter les propriétés oxydantes de l'air.

On voulut d'abord s'assurer qu'on dosait l'acide nitrique exactement; on introduisit dans 200 grammes de sable 12^{mg},4 d'azotate de potasse, on retrouva 11^{mg},4. On agit ensuite sur une terre noire de Russie riche en débris organiques sur laquelle les effets oxydants du plâtre devaient être particulièrement sensibles. Cette terre, déjà soumise à l'analyse l'année dernière (1), contenait dans 1 kilogramme séché à l'air :

Charbon des matières organiques	26 ^{gr} ,0
Azote total	2 ^{gr} ,0
Ammoniaque toute formée	traces.
Azotates	traces.

On prit deux échantillons : l'un fut plâtré avec 10 % de gypse; l'autre mélangé avec 10 % de sable; l'expérience fut commencée le 3 décembre 1862.

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*. 1862.

On dosa l'acide nitrique le 5, le 8, le 11 et le 15 décembre; les quantités allèrent en croissant dans la terre sablée, restèrent nulles dans la terre plâtrée; le 15 décembre on trouva dans un kilogramme :

Nitrates équivalant à azotate de potasse 0^{gr},027

dans la terre sablée, et des traces seulement dans la terre plâtrée.

Dans une autre expérience, où les terres furent mieux humectées, on trouva après un mois de contact, dans 1 kilogramme de terre de Russie,

Terre normale	0 ^{gr} ,491 de AzO ⁵ KO.
Terre plâtrée	0 ^{gr} ,102

On ne saurait donc admettre, d'après ces expériences, que le plâtrage favorise la formation des nitrates, ce résultat étant, au reste, évident *a priori*, car, si tel eût été l'effet du plâtre, on n'aurait pas compris comment il n'exerce pas un effet favorable sur la végétation des céréales.

Le plâtre renfermant une quantité notable de chaux, on aurait pu croire qu'il agissait surtout par cette chaux et qu'il pouvait être assimilé à un chaulage; à l'époque où cette opinion fut formulée on était loin d'avoir sur l'utilité du chaulage des idées aussi nettes qu'aujourd'hui. Il y a quelques années, en effet, M. Boussingault a montré que le chaulage avait surtout pour but de favoriser dans la terre arable la production de l'ammoniaque (1); j'ai montré moi-même, il y a plusieurs années également, que le chaulage favorisait la production de phosphates solubles dans les acides faibles (2); il fallait donc, pour voir si le plâtrage peut être complètement assimilé au chaulage, chercher si la quantité d'ammoniaque formée dans la terre arable, si la proportion des phosphates rendus solubles dans les acides faibles, allaient en croissant sous l'influence du plâtre comme sous celle de la chaux.

On a d'abord cherché à vérifier si l'ammoniaque augmentait dans les terres plâtrées. M. Boussingault a décrit pour cette recherche un procédé que nous avons scrupuleusement suivi avec le plus grand succès. En effet, on a ajouté dans 200 grammes de sable une quantité de sel ammoniac correspondant à 6^{ms},55 d'ammoniaque.

Or, après quinze jours de contact, on a trouvé dans 1 kilogramme de terre de Russie :

Sablée	0 ^{gr} ,062½ d'ammoniaque.
Plâtrée	0 ^{gr} ,0458

(1) *Annales du Conservatoire des arts et métiers*, t. II. 1861-62.

(2) *Comptes rendus*. 1858. — *Recherches agricoles sur l'emploi des phosphates* (1860). — Voir aussi la deuxième année de l'*Annuaire scientifique* de l'auteur.

et après quatre mois, dans 1 kilogramme :

Terre de Russie normale	0 ^{gr} ,173
Terre plâtrée	0 ^{gr} ,130

Ainsi le plâtrage ne favorise pas la formation de l'ammoniaque, il ne favorise pas non plus la solubilité de l'acide phosphorique ; j'aurai occasion de revenir plus tard sur ce sujet, mais je puis ajouter immédiatement qu'on a reconnu que le plâtre était loin d'agir sur les silicates avec autant d'énergie que la chaux ; on a trouvé, en effet, après le chaulage, 8 fois et 3 fois plus de silice soluble dans les acides faibles qu'après le plâtrage.

Les explications précédentes sont donc manifestement insuffisantes : en réfléchissant cependant à la quantité très-considérable de potasse existant dans les cendres des légumineuses, il me vint à l'idée que le plâtre pouvait peut-être favoriser la solubilité de la potasse contenue dans la terre arable.

Cet effet était cependant, il faut le reconnaître, bien peu probable, et on ne comprenait guère qu'il fût vraisemblable que le sulfate de chaux pût agir sur le carbonate de potasse autrement que pour le décomposer. On tenta cependant l'expérience.

Comme pour les expériences précédentes, on s'assura d'abord qu'on dosait exactement la potasse mélangée avec le plâtre. On introduisit dans 10^{gr} de plâtre pur et desséché une quantité d'azotate de potasse pur et sec renfermant 0^{gr},416 de potasse. On traita le mélange par 500 centimètres cubes d'eau froide ; on filtra ; la chaux fut séparée par le carbonate d'ammoniaque, puis la liqueur filtrée fut évaporée à sec et calcinée ; on reprit le résidu salin contenu dans la capsule de platine par de l'acide chlorhydrique bouillant, on ajouta dans cette liqueur de l'alcool et du chlorure de platine ; le chloroplatinate formé, recueilli sur un filtre après 24 heures de repos, fut desséché et pesé. On retrouva ainsi 0^{gr},407 de potasse ; on avait donc perdu pendant l'expérience 0^{gr},009 ; mais toutefois cette exactitude était suffisante pour le genre de recherches auxquelles on voulait se livrer.

L'expérience porta d'abord sur la terre de Russie n° 2, dont nous avons parlé plus haut, et sur une terre de très-bonne qualité du département de l'Eure, prise dans une fosse d'asperges dépendant du domaine de Verclives.

Les terres ayant été pulvérisées et mêlées avec soin furent divisées en trois parties égales : l'une reçut 1/10^e de plâtre ; une seconde 1/10^e de chaux éteinte, et la troisième resta à l'état normal.

L'expérience dura un mois : les terres ayant été humectées de temps

autre de façon à former dans la main une masse adhérente sans que de l'eau en fût extraite; on trouva ainsi des quantités de potasse qui, rapportées à 1 kilogramme de terres séchées à l'air, ont donné les nombres suivants.

Potasse extraite par l'eau froide de 1 kilogramme de terre séchée à l'air.

TERRES mises en expérience.	TERRES normales.	TERRES plâtrées.	TERRES chauffées.	DIFFÉRENCES dues au chauffage et au plâtrage.
Terre de Russie n° 2....	ST. 0.048	ST. 0.138	ST. »	+ 0.089
Terre de Russie n° 2....	0.048	»	traces.	— 0.048
Terre de Verclives.....	0.487	0.556	0.209	+ 0.069
Terre de Verclives.....	0.487	»	»	— 0.278

De ces premières expériences, il résultait nettement que le plâtre mis dans la terre arable favorise la solubilité de la potasse, tandis que la chaux, au contraire, nuit à cette solubilité; cette dernière expérience est fort importante et nous aurons occasion d'y revenir dans la suite de ce travail. Toutefois les résultats précédents devaient être confirmés par de plus nombreuses recherches; un grand nombre d'échantillons de terre furent donc plâtrés, et on y rechercha la potasse comparativement avec celle qui se trouvait dans la terre normale.

Potasse extraite par l'eau froide de 1 kilogramme de terre séchée à l'air.

TERRES mises en expérience.	TERRE normale.	TERRE plâtrée.	DIFFÉRENCES dues au plâtrage.	DURÉE de l'expérience.
Terre de Russie.....	ST. 0.048	ST. 0.138	ST. + 0.089	4 mois.
Id..... id.....	»	0.140	+ 0.092	15 jours.
Id..... id.....	»	0.288	+ 0.240	1 mois.
Id..... id.....	»	0.428	+ 0.380	1 mois 1/2
Terre de Russie n° 1....	0.128	0.138	+ 0.010	1 mois.
Terre des Chapelles (Seine-et-Marne)	0.017	0.115	+ 0.098	1 mois.
Terre du Rio-Parana....	0.003	0.067	+ 0.064	1 mois.
Terre de Sologne.....	0.192	0.202	+ 0.010	1 mois.
Terre franche du Jardin des Plantes.....	0.046	0.355	+ 0.309	24 heures.

Bien que tous les résultats soient dans le même sens, qu'ils indiquent tous une plus grande quantité de potasse soluble dans l'eau, dans les terres plâtrées que dans les terres normales, cependant il faut reconnaître que, dans certains cas, le plâtrage n'a produit que peu d'effet, et il est naturel qu'il en soit ainsi, car toutes les terres ne se trouvent pas également bien de l'emploi de cet amendement. Tandis que sur quelques-unes il produit d'excellents effets, ces effets sont nuls sur d'autres. Nous pouvions trouver dans ces faits une précieuse vérification. Si le plâtrage a surtout pour but, comme les expériences précédentes tendraient à le faire croire, de mettre de la potasse en liberté dans la terre arable, il devenait évident que dans une terre que le cultivateur ne plâtre jamais nous devions trouver de la potasse libre, et qu'il devait moins y en avoir dans les terres que le cultivateur plâtre avec avantage avant qu'après ce plâtrage : c'est ce que démontrent les faits suivants :

TERRES mises en expérience.	TERRE normale.	TERRE plâtrée.	DIFFÉRENCES dues au plâtrage.	DURÉE de l'expérience.
	gr.	gr.	gr.	
Terre d'Eragny (Seine-et-Oise), jamais plâtrée...	0.084	"	"	"
Terre d'Alfort (Seine), jamais plâtrée.....	0.082	"	"	"
Terre de la Guéritaude (Indre-et-Loire), plâtr. avec grand avantage...	traces.	0.105	+ 0.105	12 heures
Autre terre de la Guéritaude, plâtr. avec grand avantage.....	traces.	0.192	+ 0.192	12 heures

Ces dernières expériences me paraissent être très-convaincantes; elles vérifient très-complètement l'hypothèse précédente, et je suis heureux d'ajouter que les premières me furent suggérées par mon élève et ami M. Camille Arnoult, qui m'a prêté pendant tout le cours de ce travail le concours le plus actif et le plus habile.

En réfléchissant aux pratiques qui accompagnent l'usage du plâtre, on reconnaît qu'elles s'expliquent très-naturellement en admettant, comme nous croyons l'avoir démontré par les chiffres cités plus haut, que le plâtrage a surtout pour but de favoriser la solubilité de la potasse.

Le plâtre réussit surtout, nous l'avons dit, sur le trèfle, la luzerne

et le sainfoin, plantes riches en potasse; il ne produit aucun effet sur les céréales avides avant tout d'engrais azotés, de phosphates et de silice dont le plâtre ne favorise en aucune façon la solubilité.

Quelques cultivateurs assurent qu'on remplace souvent avec avantage le plâtre par des cendres de tourbes ou de végétaux herbacés, cendres riches en alcalis; Schwertz ajoute que lorsque le plâtre est impuissant à faire végéter le trèfle sur certaines terres, il faut le remplacer par des cendres; ce que nous expliquons facilement en disant que le plâtre ne fait que dissoudre, liquéfier la potasse contenue dans la terre arable, mais qu'il ne la crée pas, et que par conséquent quand la terre n'en contient pas, son effet est nul; que la plante souffre par conséquent jusqu'au moment où, par l'addition des cendres, on l'a placée dans des circonstances favorables à sa croissance.

Les dernières expériences que nous avons faites montrent aussi que l'effet du plâtre est sensible après un temps très-court; dans les terres de Touraine, après 12 heures de plâtrage, l'eau enlevait déjà à 1 kilogramme de terre de 1 à 2 décigrammes de potasse; on voit donc que la pratique a bien raison de plâtrer une terre couverte de sa récolte, de façon que les plantes puissent profiter de la potasse mise en liberté; si on plâtrait une terre nue, la potasse dissoute serait entraînée par les eaux pluviales sans avantage pour personne.

Les faits précédents semblent donc démontrer que l'un des effets du plâtrage des terres arables est de rendre soluble la potasse qui s'y trouve habituellement retenue, fixée à l'état insoluble.

Il nous reste maintenant à examiner de plus près cette action et à en chercher l'explication.

Or, en étudiant les propriétés absorbantes de la terre arable, on reconnut bientôt que, tandis qu'en général le carbonate de potasse était retenu avec une grande énergie, le bicarbonate de potasse passait au contraire très-facilement, et nous avons cru pouvoir, au premier abord, en conclure que le plâtre brûlait les matières organiques de la terre arable, produisait de l'acide carbonique qui transformait le carbonate neutre en bicarbonate.

Cependant, bien que l'expérience nous ait appris qu'une certaine quantité de l'acide sulfurique du plâtre disparaissait dans la terre arable, qu'on trouve parfois plus d'acide carbonique dans la terre plâtrée que dans la terre normale, qu'enfin après le plâtrage une partie du charbon des matières organiques disparaît, il ne nous fut pas possible d'admettre que le plâtre transformait le carbonate de potasse en bicarbonate.

En effet, la rapidité avec laquelle agit le plâtre ne peut laisser supposer qu'il se produit une combustion lente donnant naissance à de l'acide carbonique; dans une des expériences précédentes on a vu, en effet, qu'en 12 heures l'effet du plâtre sur la solubilité de la potasse était déjà manifeste.

Enfin il a été possible de faire filtrer dans une terre arable, dont on avait déterminé l'acide carbonique, une quantité de potasse plus grande que celle que l'acide carbonique aurait transformée en bicarbonate.

Il faut donc croire que le plâtre agit sur la terre arable pour neutraliser ses propriétés absorbantes, et pour mettre en liberté les sels solubles qui y sont habituellement retenus; non-seulement les sels de potasse passent plus facilement sur une terre plâtrée que sur une terre normale, mais les azotates, les sels ammoniacaux acquièrent aussi dans ce cas une plus grande mobilité.

En résumé, on peut donc attribuer au plâtre la propriété de détruire les propriétés absorbantes de la terre et de dissoudre les sels qui y sont renfermés; comme parmi ces sels solubles habituellement retenus, ceux de potasse ont un intérêt agricole supérieur aux autres, on peut résumer l'action du plâtre en le désignant comme *agent aspirateur de la potasse*.

Relation d'une pluie de terre tombée dans le midi de la France et en Espagne, par M. Jules BQUIÉ.

Dès les temps les plus reculés les phénomènes météorologiques extraordinaires ont vivement impressionné les populations, et de nos jours encore les habitants des campagnes sont plus ou moins frappés par l'apparition de certains météores ou de pluies d'animaux, de pluies rouges dites de sang, etc., qu'ils considèrent généralement comme une punition céleste. Il est donc du devoir de chacun, dans de semblables circonstances, de calmer les esprits, tout en consignait des observations utiles à la science.

Dans la nuit du 30 avril au 1^{er} mai, vers 3 heures du matin, un orage violent avec tonnerre a éclaté sur Perpignan, et le matin on a reconnu sur plusieurs points de la ville et à la campagne une poussière rougeâtre dont on a d'abord ignoré l'origine; mais on a reconnu bientôt qu'elle était tombée avec la pluie pendant la nuit. Du reste des personnes dignes de foi assurent avoir été salies par de la boue presque sèche venant des nuages.

La pluie terreuse s'est produite dans la plaine du département des

Pyrénées-Orientales, comme sur les parties élevées; seulement sur les montagnes la pluie était transformée en neige de couleur rouge.

La pluie et la neige rouges dans la montagne et dans la plaine ont eu lieu le matin du 1^{er} mai; dans la plaine cela ne s'est plus renouvelé, tandis que sur les Cerdagnes française et espagnole, la neige colorée est tombée de nouveau vers les 4 heures du soir.

Partout les habitants des campagnes ont dit que les plantes s'étaient recouvertes d'une couche de rouille, et beaucoup ont vu leurs récoltes compromises. Dans un village appelé Enweigt on a recueilli dans des vases de l'eau et des flocons de neige rouge qu'on a crus teints de sang, et ce phénomène a causé une certaine terreur aux habitants de ce pays. Plusieurs jours après, on voyait encore les neiges rougeâtres couvrir les montagnes d'Espagne, d'Osséja, d'Err, d'Eyne, Carlit, etc.

Le même jour, 1^{er} mai, un phénomène semblable s'est passé sur plusieurs points du littoral de la Méditerranée, notamment dans la Basse-Catalogne, aux environs de Figuières, de Gironne, dans l'Aragon, à Mora-del-Ebro.

Dans le *Messager du Midi*, du 8 mai 1863, on lit : « La pluie tombée dans la nuit de jeudi à vendredi dernier, dit la *Ruche d'Orange*, a offert un phénomène assez rare; nous voulons parler d'une pluie accompagnée d'une substance colorante. Vers le matin les feuilles fortement tachées paraissaient atteintes d'une maladie semblable à la rouille; mais en y regardant de près, on reconnaissait bien vite la présence d'une poussière rose. Le vent ayant été au sud, pendant cette même nuit, il y a lieu de présumer que le dépôt est tout simplement du *Pollen*, enlevé par un coup de vent à des végétaux en fleur dans le centre ou sur les côtes d'Afrique. »

Les nuages chargés de poussière et poussés par le vent du sud-est, après avoir quitté les environs de Mont-Louis sont allés s'abattre quelques heures plus tard dans l'Ariège; car on écrit de Foix : « Dans la nuit du 1^{er} au 2, il est tombé dans la vallée de Vicdessos, et plus particulièrement en remontant vers le port de Siguer, une quantité prodigieuse de neige teinte de rouge. On a constaté également, à cette même date, dans les environs de Foix, que les feuilles des plantes potagères et notamment celles du chou, étaient empreintes d'un liquide rouge dont certaines personnes, à tort ou à raison, rapportent la coloration à la présence d'une substance analogue à celle que les botanistes appellent *Pollen*, qui aurait été transportée par les vents. »

En résumé, la pluie et la neige colorées se sont étendues sur une grande surface, à partir de la Méditerranée.

Examinons maintenant la nature de cette matière colorée que l'on a considérée généralement comme du pollen. J'en ai reçu deux échantillons recueillis l'un à Perpignan, l'autre à l'établissement thermal d'Olette, par conséquent pris à une soixantaine de kilomètres l'un de l'autre.

Ils sont complètement identiques et par l'aspect et par la composition.

La terre, desséchée à l'air, est jaunâtre; humectée, elle devient rougeâtre. Lorsqu'on la chauffe en vase clos, elle noircit et dégage d'abondantes vapeurs ammoniacales en répandant une odeur de matière animale carbonisée; chauffée à l'air, la terre prend un aspect rougeâtre. On reconnaît facilement au toucher qu'elle renferme de l'argile et du sable très-fin. Les acides versés sur la terre produisent une vive effervescence, enlèvent des carbonates de chaux et de magnésie, de l'oxyde de fer, et laissent de l'argile mêlée à des débris très-ténus de sable quartzueux et de mica qui brillent dans l'eau. L'eau n'enlève rien à cette terre, déjà lavée par les eaux pluviales, mais elle cède à l'alcool une petite quantité d'une matière résineuse très-soluble dans les alcalis; aussi la potasse bouillante se colore-t-elle par la terre.

L'examen microscopique n'a montré que quelques rares débris de matière organique. On a pu constater la présence de l'acide phosphorique.

Je n'ai pu reconnaître le chrome ni le cobalt que l'on a quelquefois signalés dans des terres tombées avec la pluie, surtout à une époque où on leur attribuait une origine céleste.

L'analyse m'a fourni les résultats suivants :

	Pluies de terre tombées le 1 ^{er} mai 1863 à	
	Perpignan.	Olette.
Sable et argile	64,25	65,90
Oxyde de fer	4,20	4,00
Carbonate de chaux	21,55	21,50
— de magnésie	2,15	2,26
Matière organique azotée	2,00	2,25
Eau	5,85	4,09
Acide phosphorique	traces	traces
	100,00	100,00

Les caractères de ces terres se rapportent à ceux indiqués par M. Juan Texidor y Cos sur la terre tombée le 1^{er} mai dans la province de Girone; voici en effet, d'après le *Diario de Barcelona* du 13 mai, la

description qu'il en donne : « couleur rouge de brique lorsqu'elle est humide, et jaune lorsqu'elle est sèche; insipide, craquant sous la dent; examinée avec une loupe elle présente des petits grains brillants presque imperceptibles; elle produit une vive effervescence avec les acides et laisse un résidu rougeâtre. La dissolution acide renferme de la chaux, de la magnésie, de l'alumine et une certaine quantité d'oxyde de fer; dans le résidu insoluble on aperçoit du mica, du quartz et une poudre qui, traitée par le carbonate de potasse, présente les réactions de la silice et de l'alumine. »

Ces caractères s'accordent parfaitement avec ceux que j'ai reconnus aux terres tombées à Perpignan et à Olette; l'on ne peut donc hésiter à attribuer une origine commune à ces terres répandues sur une étendue de plusieurs centaines de lieues.

La matière colorante tombée avec la pluie ou la neige le 1^{er} mai n'est donc pas du *Pollen*; elle est due à des marnes argileuses ferrugineuses, mêlées de sable micacé très-fin; et cette poussière en traversant l'atmosphère a agi comme un filtre, l'a dépouillée d'une partie de ses *immondices*, et s'est ainsi chargée de matière organique. Je considère ces terres comme utiles pour l'agriculture, et on pourrait les appeler, sans trop d'exagération, des *pluies d'engrais*.

Les habitants des campagnes, loin de les regarder comme un châtiment ou un objet de terreur, doivent au contraire remercier le ciel de ce bienfait.

De l'action que l'ammoniaque exerce sur la pyroxyline à propos d'une note de M. GUIGNET, insérée dans le Répertoire de Chimie pure, par M. A. BÉCHAMP.

M. Guignet a fait voir que, par son action sur la pyroxyline, l'ammoniaque enlève de l'acide nitrique et fournit une matière brune qui se dissout dans la soude caustique pour en être ensuite précipitée par l'acide acétique.

Qu'il me soit permis de rappeler que, dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences, le 12 novembre 1855, et inséré dans le tome XLVI de la 3^e série des *Annales de chimie et de physique*, j'ai étudié l'action des alcalis sur la pyroxyline. Au sujet de l'ammoniaque, on y lit ce qui suit :

« Si l'on fait passer du gaz ammoniac sur la modification soluble ou sur la modification insoluble de la pyroxyline imprégnée d'eau, tant que le gaz est absorbé, il se forme de l'azotate d'ammoniaque que l'on peut enlever par des lavages à l'eau. Le résidu desséché présente l'as-

pect de la pyroxyline, il est encore très-fulminant, etc. Si l'on prolonge l'action de l'ammoniaque dans le but d'enlever tout l'acide nitrique, et si la température s'élève, la pyroxyline se désagrége et la matière brunit fortement. »

Quant à la solubilité du produit dans la soude et sa précipitation par l'acide acétique, elle se trouve indiquée plus bas, dans mon travail, à propos de l'action de cette base sur la pyroxyline.

M. Guignet a donc confirmé que la pyroxyline cède de l'acide nitrique à l'ammoniaque et que le produit moins nitrique qui se forme est capable de se dissoudre dans les alcalis fixes. Seulement l'auteur croit le résultat du même ordre que les réactions signalées par M. Thénard et par M. Schützenberger, la fixation de l'azote, par l'ammoniaque, sur certains hydrates de carbone, sans doute à cause de la coloration brune du produit qu'il a vu se former. Cela serait assurément fort intéressant, parce que cela prouverait que l'ammoniaque a pu, dans l'expérience citée, enlever la totalité de l'acide nitrique de la pyroxyline pour agir ensuite sur la liqueur dans le sens des actions signalées par M. Thénard. Je n'ai jamais pu atteindre ce point de décomposition par l'ammoniaque; le produit était toujours susceptible de fuser; mais par l'action de la potasse ou de la soude sur la pyroxyline, il arrive au moment, comme je l'ai signalé dans mon mémoire, où la dissolution alcaline brunit; mais alors les acides n'y occasionnent plus le même précipité qu'auparavant, et on peut y constater la formation d'une certaine quantité de sucre, qui, en se détruisant en grande partie, produit des composés bruns capables d'être précipités par les acides. Voilà ce qui me fait penser que dans l'action de l'ammoniaque, lorsque le produit devient brun, il n'y a pas fixation de ce corps ou de son azote, mais simplement une altération du genre de celle que la soude détermine.

Mémoire sur le pseudodimorphisme de quelques composés naturels et artificiels, par M. DES CLOIZEAUX.

On a généralement admis jusqu'ici, qu'une des propriétés essentielles des corps doués de l'isomorphisme tel que l'a reconnu et défini M. Mitscherlich, était de pouvoir s'allier en toutes proportions dans les combinaisons dont ils font partie. D'intéressantes recherches sur les propriétés optiques biréfringentes des corps isomorphes dues à H. de Senarmont (1), tout en montrant que l'isomorphisme chimique et géo-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. XXXII, p. 301, année 1851.

métrique n'entraînait pas forcément l'isomorphisme optique, ont ajouté aux exemples bien connus des péridots (1), des grenats, des carbonates rhomboédriques, des spinelles, des aluns, etc., ceux des cristaux mixtes formés par le mélange en proportions variables de sels à propriétés optiques contraires, tels que l'hyposulfate de strontiane et l'hyposulfate de plomb, le sel de seignette potassique et le sel de seignette ammoniacal. L'azotate ammonico-céruleux et l'azotate ammonico-lanthanéux, préparés par M. Damour, m'ont fourni des résultats analogues, et comme l'a fait remarquer de Senarmont, c'est probablement par des alliages cristallins de cette nature que s'expliquent certaines particularités optiques qu'on rencontre dans les micas, les topazes, les pennines, les clinoclaires, et dans quelques variétés d'apophyllite. Mais si la substitution, en quantité indéterminée, d'un corps isomorphe à un autre est incontestable dans un grand nombre de cas, elle ne paraît pourtant pas offrir toute la généralité qu'on lui a attribuée, surtout par suite d'une étude incomplète des propriétés physiques de composés s'exprimant par une même formule chimique. On avait déjà remarqué que des éléments, isomorphes par eux-mêmes et dans plusieurs de leurs combinaisons homologues, cessent de l'être dans la plupart de leurs autres combinaisons; c'est par exemple le cas de la soude et de la potasse. Dans une communication précédente faite à l'Académie des sciences (2), j'ai signalé le changement caractéristique que l'absence complète ou la présence en plus ou moins grande quantité de plusieurs autres bases, telles que la chaux, la magnésie, le protoxyde de fer et le protoxyde de magnésie qui jouent ordinairement le même rôle dynamique, apportent dans le système cristallin de diverses substances chimiquement isomorphes. Ces substances, n'ayant que des constitutions atomiques semblables avec des formes géométriques différentes, ne peuvent pas être considérées comme réellement dimorphes, puisque le dimorphisme suppose l'identité absolue de composition. Il me semble que le nom de *pseudodimorphes* exprimerait assez bien l'espace d'état intermédiaire qu'elles présentent. Voici les

(1) J'ai fait voir récemment dans les *Annales des Mines*, t. II, année 1862, que la téphroïte $(\text{MnO}, \text{MgO})^2\text{SiO}^2$ avait la même forme géométrique que le péridot, mais avec des propriétés optiques contraires. On connaît donc maintenant dans le groupe $(\text{RO})^2\text{SiO}^2$ les silicates chimiquement et géométriquement isomorphes suivants : péridot olivine et hyalosidérite $(\text{MgO}, \text{FeO})^2\text{SiO}^2$, Forstérite et bolonite $(\text{MgO})^2\text{SiO}^2$, Monticellite $(\text{CaO}, \text{MgO})^2\text{SiO}^2$, fayalite et scories d'affinage $(\text{FeO})^2\text{SiO}^2$, téphroïte $(\text{MnO}, \text{MgO})^2\text{SiO}^2$.

(2) Mémoire sur un nouveau procédé propre à mesurer l'indice moyen et l'écartement des axes optiques dans certaines substances où cet écartement est très-grand, et sur la séparation de plusieurs espèces minérales regardées jusqu'ici comme isomorphes. (*Comptes rendus de l'Académie*, séance du 22 avril 1861.)

principaux composés naturels ou artificiels dans lesquels l'étude exacte des propriétés cristallographiques et optiques, ou quelquefois d'un seul de ces deux caractères, a permis jusqu'ici de constater le pseudo-dimorphisme.

I. Groupe des bisilicates ROSiO_2 comprenant des espèces cristallisées dans les systèmes rhombique, clinorhombique et triclinique.

- 1° { Enstatite. $\text{RO} = \text{MgO}$ avec 3 à 9 % de FeO . L'enstatite pure MgOSiO_2 (densité = 3,16) a été obtenue artificiellement par Ebelen qui l'a décrite sous le nom de bisilicate de magnésie (1).
Bronzite. $\text{RO} = \text{MgO}$ avec 6 à 10 % de FeO .
Hypersithène. $\text{RO} = (\text{FeO}, \text{MgO})$, l'oxyde ferreux et la magnésie étant en quantités à peu près égales.

Prisme rhomboïdal droit de 93° à $93^\circ 30'$. Clivages plus ou moins faciles suivant les faces verticales du prisme et suivant les deux plans diagonaux. Le plan des axes optiques coïncide avec les *petites diagonales* des bases du prisme de 93° ; la bissectrice de l'angle aigu que ces axes font entre eux est *positive* et parallèle à l'arête $\frac{m}{m}$ pour l'enstatite et la bronzite; elle est *negative* et normale à l'arête $\frac{m}{m}$ pour l'hypersithène.

2° Wollastonite. $\text{RO} = \text{CaO}$.

Prisme rhomboïdal oblique de $93^\circ 35'$ incompatible avec la forme du pyroxène par ses modifications et ses clivages.

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie; la bissectrice de leur angle aigu est *negative* (2) et fait un angle de 12° avec une normale à l'arête antérieure obtuse $\frac{m}{m}$.

- 3° Pyroxène comprenant : { Diopside et diallages. $\text{RO} = (\text{CaO}, \text{MgO})$ avec 1 à 12 % de FeO . Le diopside pur $(\text{CaO}, \text{MgO})\text{SiO}_2$ a été obtenu artificiellement par Ebelen (3).
Hédénbergite et traversellite, $\text{RO} = (\text{CaO}, \text{FeO})$ avec 3 à 14 % de MgO . C'est à l'hédénbergite pure $(\text{CaO}, \text{FeO})\text{SiO}_2$ que paraissent devoir être rapportés les cristaux obtenus par M. Daubrée (4).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. xxxiii, p. 58. — Je me suis assuré par l'examen optique que les cristaux d'Ebelmen, très-facilement clivables suivant les faces d'un prisme de 93° et 87° , appartiennent au système rhombique.

(2) Dans mon *Manuel de minéralogie*, t. I, p. 50, par suite d'une faute d'impression dont je ne me suis aperçu qu'après le tirage, la bissectrice aiguë de la wollastonite est indiquée à tort comme *positive*.

(3) D'après leurs propriétés optiques, les cristaux d'Ebelmen dérivent bien d'un prisme rhomboïdal oblique.

(4) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. xxxix. — M. Daubrée a trouvé $\text{SiO}_2 52, \text{CaO} 26, \text{FeO} 22 = 100$.

Pyroxène comprenant : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Augite. RO} = (\text{CaO, MgO}) \text{ avec } 5 \text{ à } 22 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{ de FeO et } 3 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{ de Al}_2\text{O}_3. \\ \text{Grünérite. RO} = \text{FeO avec } 1 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{ de MgO.} \\ \text{Jeffersonite. RO} = (\text{CaO, MnO, FeO, MgO}). \\ \text{Cristaux artificiels formés dans une verrerie, RO} = (\text{CaO, MgO}) \text{ avec } 3 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{ de KO et } 4 \text{ } \frac{\circ}{\circ} \text{ de NaO.} \end{array} \right.$

Prisme rhomboïdal oblique de $87^{\circ}5'$ à $87^{\circ}30'$. Clivages plus ou moins parfaits suivant les faces du prisme et suivant ses deux plans diagonaux. Le plan des axes optiques coïncide avec les grandes diagonales des bases du prisme de 87° et leur bissectrice aiguë positive fait un angle de $51^{\circ}6$ avec une normale à l'arête antérieure aiguë $\frac{m}{m}$.

Rhodonite (Pajsbergite et rhodonite. RO = (MnO, CaO, FeO).
comportant : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fowlérite. RO} = (\text{MnO, CaO, FeO, ZnO, MgO}). \end{array} \right.$

Prisme doublement oblique de $73^{\circ}48'$ dont plusieurs modifications forment une zone très-voisine par ses incidences de la zone verticale pyroxène.

On voit que, dans la combinaison ROSiO_3 , la magnésie dominante ou la magnésie et l'oxyde ferreux produisent les prismes rhomboïdaux droits de l'enstatite, de la bronzite et de l'hypersthène; que la chaux seule produit le prisme rhomboïdal oblique de la Wollastonite; que l'oxyde manganèse dominant (30 à $49 \text{ } \frac{\circ}{\circ}$) produit le prisme doublement oblique de la Fowlérite et de la rhodonite, tandis que la présence simultanée de la chaux et de la magnésie ou de la chaux et de l'oxyde ferreux paraît nécessaire à la formation des véritables pyroxènes en prisme rhomboïdal oblique dont les trois principaux types sont le Diopside, l'Hédénbergite et l'Augite. La Grünérite seule fait exception; mais autant qu'on en peut juger, par l'examen au microscope polarisant des fibres très-fines dont elle se compose et qui sont engagées dans un mélange d'hématite brune et de grenats très-ferrifères, on doit peut-être la regarder comme une variété d'amphibole, ainsi que l'a déjà fait remarquer M. Rammelsberg.

II. Groupe des silicates $8\text{RO}, 9\text{SiO}_3$ comprenant des espèces cristallines dans les systèmes rhombique et clinorhombique.

1° Anthophyllite. RO = (MgO, FeO) dans la proportion de $23 \text{ } \frac{\circ}{\circ}$ de MgO et de $14 \text{ } \frac{\circ}{\circ}$ de FeO.

Prisme rhomboïdal droit de 125° offrant un clivage facile parallèle au plan qui passe par les grandes diagonales des bases et un clivage moins facile parallèle aux faces verticales du prisme. Les axes optiques sont situés dans un plan passant par les petites diagonales des bases du

prisme de 125° . La bissectrice de leur angle aigu est positive et parallèle à l'arête verticale $\frac{m}{m}$.

2° Amphibole comprenant : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trémolite. RO} = (\text{MgO, CaO}). \\ \text{Actinote. RO} = (\text{MgO, CaO, FeO}). \\ \text{Hornblende et pargasite. RO} = (\text{MgO, CaO, FeO}) \text{ avec} \\ \quad 4 \text{ à } 12 \text{ \% d'alumine.} \\ \text{Cummingtonite. RO} = \text{FeO avec } 10 \text{ \% de MgO.} \end{array} \right.$

Prisme rhomboïdal oblique de $124^\circ 11'$ avec clivages très-nets suivant ses faces verticales. Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie ; la bissectrice de leur angle aigu est négative et inclinée de 15° sur une normale à l'arête antérieure obtuse $\frac{m}{m}$, pour la trémolite, l'actinote et la hornblende du cap de Gates ; elle est positive et inclinée de 108° sur la normale à la même arête dans la pargasite.

La constitution des amphiboles bien cristallisées, ayant pour types principaux la trémolite, l'actinote et la hornblende, semble donc exiger, comme celle des pyroxènes, de la chaux et de la magnésie avec des quantités d'oxyde ferreux variant de 1 à 27 %, environ. Lorsque la chaux disparaît complètement, il se forme de l'anthophyllite en prisme rhomboïdal droit ou de la cummingtonite et peut-être de la Grünérite en prisme rhomboïdal oblique, suivant que la magnésie ou l'oxyde ferreux est la base dominante. Quoique la cummingtonite ne soit connue qu'en masses fibreuses radiées pénétrées de quartz, de grenat et de fer oxydulé, j'ai pu m'assurer par une reconnaissance approximative de la position de ses axes d'élasticité optique, que sa forme cristalline doit appartenir au système clinorhombique, comme celle de l'amphibole.

III. Groupe des silicates $6\text{RO}, 4\text{R}^2\text{O}^3, 9\text{SiO}^2$ comprenant des espèces cristallisées dans le système rhombique et clinorhombique.

1° Zoïsité et thulite. $\text{RO} = \text{CaO}$; $\text{R}^2\text{O}^3 = \text{AlO}^3$ avec 2 à 4 % de FeO^2 .

Prisme rhomboïdal droit de $116^\circ 16'$ clivable dans une seule direction parallèle aux petites diagonales de ses bases. Plan des axes optiques parallèle au plan de clivage ; bissectrice de leur angle aigu positive et normale à l'arête obtuse $\frac{m}{m}$.

La zoïsité est complètement incompatible avec l'épidote par son clivage unique, par les modifications de ses cristaux, par leurs propriétés optiques biréfringentes et par leur manière de se comporter au chalumeau (1).

(1) Voyez mon *Manuel de minéralogie*, t. I, p. 330.

2° Epidote. $RO = CaO$ avec 1 à 5 % de Fe ; $RO^2 = (AlO^3, FeO^3)$, la quantité de FeO^3 variant de 8 à 17 %.

Prisme rhomboïdal oblique de $69^{\circ}56'$ offrant deux clivages inégalement faciles qui se coupent sous un angle de $115^{\circ}27'$ dans la zone dont l'axe est la diagonale horizontale de la base. Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie et perpendiculaire aux deux clivages; bissectrice de leur angle aigu *negative*, faisant un angle d'environ 37° avec une normale à l'arête antérieure $\frac{m}{m}$ du prisme de $69^{\circ}56'$.

On voit qu'entre les zoïsites les plus riches et les épidotes les plus pauvres en oxyde ferrique, il n'y a guère qu'une différence du simple au double dans la quantité de cet oxyde. On sait du reste que les deux minéraux ont dû se former à peu près dans le même milieu, mais sous l'empire de circonstances un peu différentes, car on trouve quelquefois des aiguilles de zoïsite entrelacées avec des aiguilles d'épidote.

IV. Groupe des silicates $RO, Al^2O^3, 6Si^2$ comprenant des espèces cristallisées dans les systèmes clinorhombique et triclinique.

1° Orthose. $RO = (KO, NaO, CaO, MgO)$. Les quantités de NaO varient depuis 1 % (orthose de Baveno) jusqu'à 8 % (Loxoclase de New-York); celles de CaO et de MgO sont toujours très-petites et le maximum de la chaux est de 3 % dans le loxoclase.

Prisme rhomboïdal oblique de $118^{\circ}48'$. Clivages faciles et rectangulaires entre eux suivant la base et suivant le plan de symétrie. Toutes les variétés d'orthose possèdent deux axes optiques dont la bissectrice aiguë est *negative* et dont l'écartement et l'orientation qui a lieu, tantôt dans un plan parallèle à la diagonale horizontale de la base, tantôt dans un plan parallèle au plan de symétrie, varient avec la température à laquelle les cristaux sont ou ont été soumis. J'ai fait voir que cette variation pouvait être temporaire ou permanente (1).

2° Albite. $RO = (NaO, KO, CaO, MgO)$. Les quantités de KO varient de 0 à 12 %; celles de CaO et de MgO sont encore plus faibles que dans l'orthose, et la chaux ne dépasse jamais 2 %.

Prisme doublement oblique de $120^{\circ}47'$. Propriétés optiques biréfringentes constantes dans toutes les variétés, et ne paraissant pas affectées par les diverses températures auxquelles ces variétés peuvent être soumises.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séances des 8 juillet 1861 et 27 octobre 1862.

L'examen des nombreuses analyses connues d'orthose fait voir que, dans ce feldspath, la moitié au moins de la potasse peut être remplacée par de la soude sans que le type cristallin soit altéré ; cette substitution semble influencer seulement sur l'écartement des axes optiques et sur l'orientation du plan qui les contient, indépendamment de la température à laquelle les cristaux sont ou ont été soumis. Mais lorsque la soude devient tout à fait prédominante, et que sa quantité est au moins égale à trois ou quatre fois celle de la potasse, c'est de l'albite qui se produit.

V. Groupe de sulfates ROSO^3 comprenant des corps cristallisés dans les systèmes rhombique et rhomboédrique.

1° Sulfate de potasse, KOSO^3 .

Prisme rhomboïdal droit de $120^\circ 24'$. Axes optiques écartés de 109° à 110° dans un plan passant par les grandes diagonales des bases ; bissectrice de leur angle aigu positive et parallèle à l'arête verticale $\frac{m}{m}$.

2° Sulfate de potasse sodique (KO, NaO) SO contenant de 12 à 15 % de soude.

Prisme hexagonal régulier à un seul axe optique. Double réfraction positive.

M. Mitscherlich avait cru autrefois trouver, dans le sulfate de potasse, un exemple de véritable dimorphisme ; seulement l'illustre physicien ne s'était pas assuré de la composition des cristaux hexagonaux. Or, lorsque le sulfate de potasse a cristallisé dans l'eau pure, il prend toujours la forme rhombique à deux axes optiques ; lorsque sa dissolution est mélangée de carbonate de soude, dans des circonstances convenables, il prend au contraire la forme hexagonale, mais en même temps une certaine quantité de soude se substitue à la potasse. M. Penny avait déjà fait remarquer (1) que le sel hexagonal examiné par M. Mitscherlich devait être rapporté à la formule $\text{NaOSO}^3 + 3\text{KOSO}^3$ exigeant 9,3 % de soude. De très-beaux cristaux transparents, qui se déposent dans les eaux-mères des salins provenant de la fabrication du sucre de betterave au milieu de liqueurs contenant à la fois du sulfate et du carbonate de potasse et du carbonate de soude, ont fourni récemment à M. Grandeau 12 à 15 % de soude, ce qui correspondrait à la formule $\text{NaOSO}^3 + 2\text{KOSO}^3$ dont le calcul conduit à 12,6 % de soude : toutefois, il est peu probable que le remplacement d'une partie de la potasse par de la soude se fasse suivant des proportions parfaitement définies.

(1) *Philosophical Magazine*, t. x, p. 401.

Il s'est produit accidentellement autrefois, dans une cuve de bichromate de potasse, un certain nombre de cristaux verdâtres de sulfate de potasse dont la plus grande partie offrait la forme rhombique ordinaire à deux axes optiques, mais dont quelques-uns étaient hexagonaux et à un axe.

Les premiers ne contiennent pas de soude en quantité appréciable ; les autres en renferment une quantité très-notable (au moins 5 %) (1).

VI. Groupe des aluminates $ROAlO_3$ comprenant des corps dont les formes appartiennent aux systèmes régulier et rhombique.

1° Spinelles naturels ou artificiels dont les principaux sont :

Les spinelles naturels rouges ou bleus $MgO \cdot AlO_3$, reproduits artificiellement avec leur couleur par Ebelmen.

Le spinelle naturel noir (pléonaste, ceylanite), $(MgO, FeO) \cdot AlO_3$; la quantité de FeO oscillant entre 5 et 23 %. Cette variété a également été reproduite par Ebelmen.

La hercinite $FeO \cdot AlO_3$ avec 3 % de MgO . Reproduite artificiellement par Ebelmen.

La Gahnite $(ZnO, MgO, FeO) \cdot AlO_3$. Les quantités de MgO et de FeO varient de 2 à 5 et de 4 à 5 %. Le spinelle de zinc pur a été obtenu artificiellement par Ebelmen.

Le spinelle artificiel de cobalt, $CoO \cdot AlO_3$. (Ebelmen.)

Le chlorospinelle $MgO(AlO_3, FeO_3)$, où la quantité de FeO_3 varie de 0 à 15 %.

La picotite $(FeO, MgO)(AlO_3, CrO_3)$ contenant 10 % de MgO et 8 % de CrO_3 d'après les analyses de M. Damour.

La dysluite $(ZnO, MgO)(AlO_3, FeO_3)$.

La kreiltonite $(ZnO, MgO, FeO)(AlO_3, FeO_3)$.

(1) Une petite provision de ces cristaux avait été remise à de Senarmont par M. Lemire, fabricant de produits chimiques à Choisy-le-Roy ; malheureusement cette provision a été égarée et je n'ai pu retrouver que deux cristaux hexagonaux et cinq ou six cristaux rhombiques qui m'avaient été donnés par de Senarmont. La recherche exacte de la soude étant impossible sur une si petite quantité de matière, et le spectroscope ne pouvant fournir aucun renseignement quantitatif, j'ai dissous dans l'eau des fragments de cristaux verdâtres rhombiques et hexagonaux, des cristaux hexagonaux incolores formés dans les salins de betterave et des cristaux ordinaires de sulfate de potasse à deux axes. Une goutte de la dissolution des cristaux hexagonaux formés dans le bichromate de potasse ou dans les salins de betterave, introduite dans la flamme du gaz ou de l'alcool, manifeste immédiatement la couleur jaune caractéristique de la soude sans mélange de rouge ou de bleu, tandis que la dissolution des cristaux rhombiques, quelle que soit leur origine, donne la couleur bleu violacé qui caractérise la potasse. J'ai reconnu que si l'on ajoute peu à peu du carbonate de soude à une dissolution de sulfate de potasse pur, la couleur qu'elle communique à la flamme passe par le rougeâtre pour arriver au jaune ; mais le jaune bien franc ne se produit que lorsque le mélange contient au moins 4 % de soude.

Octaèdre régulier diversement modifié, ou grains sans formes déterminables mais dénués de double réfraction.

2° Cymophane naturelle, GlO, AlO_3 . Reproduite artificiellement par Ebelmen et par M. H. Sainte-Claire Deville.

Prisme rhomboïdal droit de $119^\circ 46'$. Axes optiques éprouvant sous l'influence de la chaleur, dans leur écartement et leur orientation, des variations temporaires et permanentes semblables à celles que présente l'orthose.

On voit que la magnésie peut être remplacée en tout ou en partie par les protoxydes de fer, de cobalt et de zinc, en même temps qu'une portion de l'alumine se substituent les oxydes ferrique ou chromique, sans que le composé cesse d'être un spinelle octaédrique. Mais lorsque l'alumine est combinée à la glucine que, d'après l'ensemble de ses propriétés, presque tous les chimistes s'accordent maintenant à regarder comme isomorphe des bases RO, le corps affecte une forme entièrement incompatible avec celle des spinelles. Quant aux bases, chaux, baryte et oxyde manganeux, leur affinité pour l'alumine ne paraît pas assez grande pour donner naissance à des aluminates, au moins dans les circonstances d'expérimentation où Ebelmen s'était placé.

VII. Groupe des chlorofluophosphates $3\text{RO}, \text{PhO}_3, \text{R}(\text{Fl}, \text{Cl})$ comprenant des corps cristallisés dans les systèmes rhombique et clinorhombique.

1° Wagnérite artificielle de chaux, $3\text{CaO}, \text{PhO}_3, \text{CaCl}$. (H. Deville et Caron).

Prisme rhomboïdal droit de $96^\circ 40'$ (1).

2° Wagnérite naturelle, $3\text{MgO}, \text{Ph}_3, \text{MgFl}$. Reproduite artificiellement par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron.

Wagnérite chlorée de magnésie artificielle, $3\text{MgO}, \text{Ph}_3, \text{MgCl}$. (H. Deville et Caron).

Wagnérite complexe fluorée et chlorée de chaux et de magnésie, artificielle $3(\text{MgO}, \text{CaO}), \text{Ph}_3, (\text{Mg}, \text{Ca})(\text{Fl}, \text{Cl})$; (H. Deville et Caron).

Prisme rhomboïdal oblique de $93^\circ 25'$ pour la Wagnérite naturelle, de 96° pour la Wagnérite chlorée artificielle, et de $94^\circ 40'$ pour la Wagnérite complexe fluorée et chlorée.

On voit que la Wagnérite artificielle exclusivement calcaire et les Wagnérites naturelles ou artificielles exclusivement magnésiennes offrent dans leur forme cristalline la même incompatibilité que j'ai signalée entre l'enstatite et la Wollastonite. Quant à la Wagnérite arti-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., t. LXVII. Mémoire sur l'apatite, la Wagnérite et quelques espèces artificielles de phosphates métalliques, par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron.

Saieille calcaréo-magnésienne, elle peut être rapportée à la même forme primitive que la Wagnérite magnésienne; seulement elle possède diverses modifications qui n'ont jamais été observées jusqu'ici dans les cristaux naturels, et il lui en manque au contraire d'autres qui existent sur ces cristaux.

On a remarqué depuis longtemps que l'une des deux formes qu'on rencontre dans la plupart des corps dimorphes était une forme limite voisine de leur seconde forme (1), et qu'un certain nombre de groupes naturels présentaient un isomorphisme partiel suivant une de leurs faces, celle du prisme fondamental par exemple (2). Nous retrouvons ici ce demi-isomorphisme entre les cristaux des trois variétés de Wagnérite artificielle et ceux de la Wagnérite naturelle qui ont leur zone verticale commune. C'est aussi le cas le plus fréquent pour les substances que j'ai désignées sous le nom de *pseudodimorphes*, quoiqu'il ne paraisse y avoir là rien de général. En effet, parmi les corps cités dans ce mémoire, l'enstatite, la bronzite, l'hypersthène et la rhodochroïte présentent un prisme voisin de 93° et 87° comme le pyroxène; l'anthophyllite offre un prisme de 125° comme l'amphibole; l'orthose a un prisme voisin de 120° comme l'albite; la Wollastonite et le pyroxène n'ont au contraire rien de commun dans la disposition de leurs éléments cristallographiques, et il en est de même pour la scapolite et l'épidote, ainsi que pour les spinelles et la cymophane. Quant aux formes limites, à l'exception de celle du sulfate de potasse rhomboïde, on n'en rencontre aucune dans les composés pseudodimorphes.

Quoique les exemples de pseudodimorphisme ne soient pas encore assez nombreux pour permettre d'en tirer des conclusions générales sur les éléments qui doivent être regardés comme essentiels dans la composition des espèces minérales cristallisées, et surtout des minéraux, ils pourront servir de guide à la synthèse dans les tentatives pour la reproduction de ces espèces. Ils serviront aussi à éclaircir les rapports sur lesquels M. Ch. Sainte-Claire Deville a, l'un des premiers, appelé l'attention des savants (3). On sait que les idées émises par M. Ch. Sainte-Claire Deville sur le rôle que quelques oxydes métalliques jouent dans des composés naturels ont déjà reçu une confirmation remarquable par les résultats que MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron ont obtenus.

(1) Recherches sur le dimorphisme. par M. Pasteur, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII.

(2) Nouveau cours de minéralogie. par M. Deshayes, t. I, p. 410.

(3) Etudes de lithologie, *Annales de Chimie et de Physique* t. 34, p. 307, et Essai sur la répartition des corps simples dans les roches cristallines, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LV p. 742.

nus (1) en préparant, d'une part les apatites hexagonales de chaux, de baryte, de strontiane et de plomb, et d'autre part les wagnérites de chaux, de magnésie, de manganèse et de fer. De leur côté, les expériences d'Ebellen (2) avaient fait voir qu'il ne doit pas exister de spinelles de chaux, de baryte et de manganèse; celles de de Senarmont ont montré que les carbonates de cobalt et de nickel appartiennent à la série rhomboédrique (3); celles de M. Daubrée nous ont fait connaître la formation de l'hedenbergite avec la forme caractéristique des pyroxènes. Enfin M. H. Deville, en parlant de la formule $4R^2O^3, 3SiO^2$ à laquelle on rapportait la staurotide avant que les récentes analyses de M. Rammelsberg eussent révélé dans ce minéral la présence de l'oxyde ferreux, avait cherché à former la staurotide purement aluminée $4AlO^3, 3SiO^2$, et il a obtenu ce composé sous forme de petits prismes rhomboïdaux transparents dont l'angle de $90^{\circ}30'$ paraît identique avec celui de l'andalousite AlO^3SiO^2 .

Des recherches ultérieures nous apprendront sans doute entre quelles limites le remplacement de certaines bases par leurs isomorphes peut avoir lieu sans amener de changement fondamental dans la forme géométrique des composés cristallisés.

Action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, par M. Ad. WURTEL.

On sait par les recherches de M. Balard que le chlorure de zinc deshydrate l'alcool amylique, et qu'il se forme de l'amylène C^5H^{10} et un hydrocarbure polymérique, le paramylène $C^{10}H^{20}$. Ces résultats ont été confirmés récemment par M. Bauer qui a décrit, indépendamment du paramylène qu'il nomme diamylène et qui bout, d'après lui, à 165° , le triamylène bouillant de 245 à 248° , et le tétramylène bouillant de 390 à 400° .

On sait d'un autre côté que l'amylène obtenu par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique n'est pas pur, mais qu'il est accompagné d'une certaine quantité d'hydrure d'amyle. J'ai appelé l'attention sur ce fait il y a 10 ans en décrivant le butylène obtenu par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool butylique, et qui renferme toujours une certaine quantité d'hydrure de butyle. J'ai fait voir que la formation de ce dernier corps est liée à celle de carbures moins hydrogénés et peu volatils.

(1) Mémoire déjà cité, *Annales de Chimie et de Physique*, T. LXVIII.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. XXXIII, p. 66.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, T. XXI, p. 137.

Il résulte de ces faits que l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique est complexe, et je vais montrer que jusqu'ici on n'avait aucune idée de cette complication. J'ai observé, en effet, qu'indépendamment des carbures d'hydrogène précédemment mentionnés il s'en forme beaucoup d'autres dans la réaction dont il s'agit. J'ai rencontré dans le mélange de ces hydrocarbures, non-seulement les homologues supérieurs de l'amyène jusqu'au diamylène et au delà, mais encore les homologues supérieurs de l'hydrure d'amylic. Ces hydrogènes carbonés intermédiaires d'une part entre l'amyène et le diamylène, et de l'autre entre l'hydrure d'amylic et l'hydrure de diamyle, se forment en petite quantité comparativement à la masse de l'amyène et de ses polymères qui sont les produits principaux de la réaction. Néanmoins on parvient à séparer les carbures d'hydrogène intermédiaires en opérant sur de grandes quantités de matière et en employant, pour faciliter la distillation fractionnée, le tube à boules que j'ai décrit dans mon mémoire sur l'alcool butylique. Avant d'indiquer les détails de mes expériences, je fais remarquer que je ne me suis pas contenté de séparer les carbures d'hydrogène, par voie de distillation fractionnée, de les analyser, d'en prendre la densité de vapeur. Sachant avec quelle facilité les hydrogènes carbonés voisins se mêlent dans les distillations, et ne pouvant pas d'ailleurs obtenir des produits à points d'ébullition parfaitement fixes, vu les quantités limitées de matières sur lesquelles je pouvais opérer, j'ai tâché d'engager chaque hydrogène carboné dans une ou plusieurs combinaisons. Ces combinaisons ont été analysées à leur tour. J'espère avoir donné ainsi à mes démonstrations la rigueur suffisante. En outre, comme contrôle, j'ai fait l'expérience suivante : J'ai mêlé de l'amyène et du diamylène et j'ai soumis le mélange à la distillation fractionnée. Après trois distillations j'ai pu séparer ce mélange en 2 portions, l'une bouillant au-dessous de 50°, et l'autre bouillant au-dessus de 130°.

Je vais décrire maintenant la marche que j'ai suivie dans une des nombreuses opérations que j'ai exécutées.

L'alcool amylique est mis en contact avec 1 fois $\frac{1}{2}$ son poids de chlorure de zinc récemment fondu et réduit en poudre grossière. Au bout de 24 heures, et après avoir agité de temps en temps la liqueur, on distille au bain de sable. Le produit de la distillation est formé de 2 couches, une inférieure aqueuse, et l'autre supérieure, formée par les hydrogènes carbonés et par l'alcool amylique qui a passé. Après l'avoir séparée à l'aide d'un entonnoir, on la distille. On recueille à part 1° ce qui passe au-dessous de 50° : c'est de l'amyène presque pur ;

2° ce qui passe entre 50° et 120°. Le résidu qui passe au-dessus de 120° renferme beaucoup d'alcool amylique. On le distille de nouveau sur du chlorure de zinc et on rectifie le produit de la distillation en fractionnant en 3 parties, savoir : au-dessous de 50° entre 50° et 120°; au-dessus de 120°. La partie qui passe entre 50° et 120° est la moins considérable. On l'introduit dans de grands matras en verre très-fort avec du sodium, et après avoir attendu que le dégagement d'hydrogène ait cessé, on ferme le col du matras à la lampe, et on chauffe au bain-marie et ayant soin d'ouvrir de temps en temps la pointe effilée pour laisser dégager l'hydrogène. Le sodium décompose l'alcool amylique qui a été entraîné par les carbures d'hydrogène et le convertit en amyliate de soude qui est fixe.

On traite de la même manière les portions qui passent au-dessus de 120°. Lorsque l'action du sodium est épuisée, on distille au bain d'huile le contenu des matras, et on soumet le produit distillé à de nombreuses distillations fractionnées. On retire encore une quantité notable d'amylène des parties les plus volatiles, et on partage les autres portions en diverses fractions passant de 50-80°, de 80° à 110, de 110-135°, de 135-150°.

Ces portions sont encore chauffées séparément avec du sodium, puis distillées de nouveau. On recommence alors une nouvelle série de distillations fractionnées et on recueille les portions qui passent de 60-70°, de 85-95°, de 115-125°, de 135 à 145°, et qui renferment de l'hexylène, de l'heptylène, de l'octylène, du nonylène. Ces carbures d'hydrogène sont accompagnés des hydrures correspondants.

Comme l'alcool amylique du commerce renferme une petite quantité d'alcool hexylique et même d'alcool heptylique, d'après M. Faget, on pouvait supposer que l'hexylène et l'heptylène ainsi recueillis eussent été formés par l'action du chlorure de zinc sur ces alcools. Et cette supposition était d'autant plus naturelle que les hydrogènes carbonés dont il s'agit ne se forment qu'en petite quantité par rapport à l'amylène. Voulant aller au-devant de cette objection, j'ai préparé de l'alcool amylique pur, en séparant de l'alcool du commerce la portion bouillant de 125 à 131°, soumettant cette portion à l'ébullition avec de la potasse caustique et rectifiant de nouveau. Plusieurs opérations ont été faites avec l'alcool amylique ainsi purifié et passant de 128° à 131°. Un échantillon de cet alcool a été analysé et renfermait

C — 67,9; H — 14,0.

La formule C^6H^{12} exige C — 68,2; H — 13,6. — Ces opérations

ont fourni, comme les autres, un mélange d'hydrocarbures passant de 50 à 130° et au delà. Je fais remarquer que l'hydrocarbure qu'on parvient à extraire en plus grande abondance de ce mélange est l'octylène. Son point d'ébullition étant situé précisément au milieu entre ceux de l'amyène et du diamylène, il est plus facile à séparer de ces hydrocarbures.

On comprendra d'ailleurs qu'il m'est impossible d'indiquer d'une manière précise le point d'ébullition de chacun des carbures d'hydrogène que j'ai analysés, par la raison que cette détermination eût exigé l'emploi de quantités de matières plus considérables que celles sur lesquelles il m'a été donné d'opérer.

Hexylène. Il est contenu dans les portions bouillant *après plusieurs distillations fractionnées* dans l'appareil à boules, de 60 à 70°. J'ai commencé par analyser ces portions et par en déterminer la densité de vapeur.

0^{gr},1895 d'un produit bouillant vers 60° ont donné 0^{gr},2485 d'eau et 0^{gr},5945 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	85,1	85,71
Hydrogène	14,6	14,29
	99,7	100,00

Densité de vapeur du carbure passant de 60-65° à 60°

Température de la balance	19°	12°,5
— du bain	152°	161°
Excès de poids	0 ^{gr} ,1585	0 ^{gr} ,151
Baromètre	0 ^m ,767	0 ^m ,7508
Capacité	118 ^{cc} ,5	140 ^{cc}
Air restant	0 ^{cc} ,5	1 ^{cc} ,75

On tire de ces données pour la densité de vapeur cherchée les nombres 3,05 et 2,89. La densité de vapeur théorique déduite de la formule C^6H^{12} est = 2,908.

Ces expériences démontrent que le carbure analysé était de l'hexylène. On a soumis ce résultat à une vérification expérimentale en le combinant, 1° avec le brome, 2° avec l'acide iodhydrique.

1° La combinaison du carbure, refroidi à 0° avec le brome, s'effectue avec énergie. Le produit étant décoloré avec la potasse, puis séché et soumis à l'ébullition, commence à bouillir vers 65°. Il se dégage d'abord de l'hydrure d'hexyle ; le thermomètre s'élève ensuite rapidement. On a recueilli séparément ce qui a passé entre 190 et 200°.

304 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Des vapeurs d'acide bromhydrique se sont montrées à la fin de la distillation.

I. 0^{gr},3085 de bromure passant de 190-200° ont donné 0^{gr},1335 d'eau et 0^{gr},322 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},319 d'un bromure obtenu dans une autre opération et passant de même de 190 à 200°, ont donné 0^{gr},134 d'eau et 0^{gr},341 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone	28,5	29,4	29,50
Hydrogène	4,8	4,7	4,91

2° Une certaine quantité du carbure d'hydrogène dont il s'agit a été chauffée pendant plusieurs jours au bain-marie avec un grand excès d'une solution très-concentrée d'acide iodhydrique. Le liquide surabondant, séparé de l'excès d'acide iodhydrique décoloré par la potasse faible et séché, a été distillé. L'ébullition a commencé à 60°. On a recueilli à part ce qui a passé de 60 à 70° : c'est de l'hydrure d'hexyle impur qui a été mis de côté; puis le thermomètre s'est élevé rapidement à 140°. On a analysé ce qui a passé à 145°.

I. 0^{gr},385 de matière ont donné 0^{gr},217 d'eau et 0^{gr},479 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},485 d'un iodhydrate provenant d'une autre opération et bouillant de 143 à 150°, ont donné 0^{gr},278 d'eau et 0^{gr},592 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},4725 d'un iodhydrate bouillant à 148° ont donné 0^{gr},286 d'eau et 0^{gr},578 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.	III.	
Carbone	33,9	33,3	33,4	33,9
Hydrogène	6,2	6,3	6,1	6,1

J'ai répété ces expériences plusieurs fois, et j'ai obtenu à diverses reprises des quantités d'iodhydrate d'hexylène suffisantes pour les faire réagir sur l'oxyde d'argent et l'eau. La réaction est immédiate. On a distillé, on a décanté et déshydraté le liquide insoluble dans l'eau, et on l'a soumis à la distillation fractionnée. L'ébullition a commencé à 60°, et il a passé entre 60 et 80° une certaine quantité d'hexylène. L'hydrocarbure ainsi régénéré a été chauffé avec du sodium. Distillé, il a

passé entre 60 et 70°. Il a été combiné avec le brome, et le bromure analysé a donné les résultats indiqués plus haut sous le n° II.

Après la distillation de l'hexylène, le point d'ébullition s'est élevé; on a recueilli ce qui a passé de 120 à 130°, et on a soumis cette partie à l'analyse

I. 0^{gr},296 de matière ont donné 0^{gr},380 d'eau et 0^{gr},7775 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},163 de matière ont donné 0^{gr},199 d'eau et 0^{gr},4295 d'acide carbonique.

III. Les analyses précédentes ayant donné un peu trop de carbone, on a distillé de nouveau le produit, et on a recueilli ce qui a passé à 130°. 0^{gr},110 de ce produit ont donné 0^{gr},1403 d'eau et 0^{gr},2835 d'acide carbonique.

	Expériences.			Théorie.
	I. 120°-130°	II. 120°-130°	III. 130°	
Carbone	71,6	71,8	70,3	70,58
Hydrogène	14,2	13,6	14,1	13,72
Oxygène	•	•	•	15,70
				100,00

Ces nombres s'accordent sensiblement avec la formule de l'hydrate d'hexylène C_6H_{12},H^2O , qui devrait bouillir vers 130°, le point d'ébullition de l'hydrate d'amylène étant situé vers 104°. Mais je ne puis indiquer ce point d'ébullition d'une manière exacte, et je dois faire remarquer que le point d'ébullition de l'iodhydrate d'hexylène, dont je viens de donner les analyses, est notablement inférieur à celui de l'iodhydrate que j'ai préparé avec l'hexylène de MM. Wanklyn et Erlemeyer.

Cet hexylène, séparé de l'iodhydrate qui se forme par l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite, ayant été combiné avec l'acide iodhydrique, on a obtenu un iodhydrate qui a passé presque tout entier entre 165 et 168°.

Il est donc possible qu'il se présente ici un cas d'isomérisie, et cette remarque s'applique non-seulement à l'hexylène que je viens de mentionner, mais encore aux carbures d'hydrogène que je vais décrire, notamment à l'octylène. Les points d'ébullition de ces carbures d'hydrogène m'ont paru situés un peu au-dessous de ceux qu'on assigne aux carbures aujourd'hui connus, et cette remarque s'applique aussi aux hydrures. Dans un travail récent, M. Schorlemmer place le point d'ébullition de l'hydrure d'amyle retiré des pétroles d'Amérique à 39

ou 40°. D'après mes expériences, qui s'accordent avec celles de M. Frankland, le point d'ébullition de l'hydrure d'amyle (1) est situé de 28 à 30°. Il se peut donc que l'hydrure d'amyle retiré des pétroles d'Amérique soit isomérique avec l'hydrure d'amyle retiré de l'alcool amylique, et cette isomérisation serait purement *physique*; car on conçoit difficilement la possibilité d'une isomérisation chimique, d'une métamérie fondée sur une différence de l'arrangement des *atomes* dans l'intérieur de la *molécule*, alors qu'il s'agit de deux corps isomériques et saturés où les affinités du carbone sont satisfaites par de l'hydrogène. Ceci découle des considérations que j'ai présentées récemment sur l'isomérisation de l'amyène. Je ne crois pas devoir y insister.

Hydrure d'hexyle. Il a été séparé par distillation de l'iodhydrate. Le produit, qui avait passé de 60 à 90°, a été chauffé avec du sodium, puis distillé. Comme il pouvait renfermer de l'hexylène, on y a ajouté du brome, goutte à goutte, jusqu'à ce que la liqueur fût colorée en rouge; puis on a distillé de nouveau et on a recueilli ce qui a passé au-dessous de 90°. Cette portion a été chauffée pendant plusieurs jours avec du potassium, puis distillée de nouveau. Une très-petite quantité de liquide a passé de 45 à 60°, la plus grande partie de 60 à 64° et une petite quantité au-dessus de 64°. Ce qui a passé de 60 à 64° était de l'hydrure d'hexyle, comme le prouvent l'analyse suivante et la détermination de la densité de vapeur faite par le procédé de Gay-Lussac. 0^{gr},256 de matière ont donné 0^{gr},382 d'eau et 0^{gr},7885 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.	Théorie.
Carbone	83,9	83,71
Hydrogène	16,5	16,29
	100,4	100,00

Densité de vapeur = 2,84.

Matière	0 ^{gr} ,238
Volume du gaz	110 ^{cc} ,5
Température	159°
Baromètre	0 ^m ,760
Hauteur du mercure dans l'éprouvette	68 ^{mm}

La densité de vapeur théorique qui correspond à la formule C^6H^{14} est = 2,98.

(1) On peut retirer des quantités notables d'hydrure d'amyle de l'amyène provenant de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, en saturant cet amyène avec du brome et distillant le liquide décoloré par la potasse et séché. L'hydrure d'amyle passe de 30 à 50°. On le chauffe avec du sodium, puis on le distille de nouveau. Il passe alors à 30°.

Heptylène et hydrure d'heptyle. Après plusieurs distillations fractionnées, le point d'ébullition de la partie des hydrocarbures bouillant de 80 à 100°, ne s'est plus abaissé; on a analysé la partie qui a passé de 80 à 85°.

0^{gr},4755 de matière ont donné 0^{gr},238 d'eau et 0^{gr},5455 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.	Théorie.
Carbone	84,7	85,71
Hydrogène	15,0	14,29
	99,7	100,00

Densité de vapeur.

	De 85 à 85°.	De 85 à 95°.
Température du bain	187°	176°
— de la balance	14°	15°
Excès de poids	0 ^{gr} ,2125	0 ^{gr} ,188
Baromètre	0 ^m ,765	0 ^m ,763
Capacité	159 ^{cc}	121 ^{cc}
Air restant	0	0

On en déduit pour la densité de vapeur cherchée les nombres 3,35 et 3,51. Le nombre théorique pour la formule C^7H^{14} est = à 3,427.

Quelques grammes de l'hydrocarbure qui avait passé de 80 à 85°, ont été saturés par le brome à — 5°. Le liquide a été lavé avec une dissolution de potasse refroidie, puis séché et distillé. On a recueilli une petite quantité d'un hydrogène carboné qui a passé de 75 à 85°. Il a été purifié comme on l'a indiqué pour l'hydrure d'hexyle, puis soumis à l'analyse.

0^{gr},163 de matière ont donné 0^{gr},240 d'eau et 0^{gr},500 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.	Théorie.
Carbone	83,6	84,00
Hydrogène	16,3	16,00
	99,9	100,00

Cette analyse s'accorde parfaitement avec la formule C^7H^{16} . Le point d'ébullition de la substance analysée (75° environ) était situé notablement au-dessous de celui de M. Schorlemmer pour l'hydrure d'heptyle. Il est possible que la substance analysée ait renfermé une petite quantité d'hydrure d'hexyle.

Le bromure dont l'hydrure d'heptyle avait été séparé n'a pas pu

être distillé sans altération. Ayant poussé la distillation jusqu'à 190°, j'ai obtenu un résidu légèrement bruni qui a été soumis à l'analyse.

I. 0^{gr},400 de matière ont donné 0^{gr},185 d'eau et 0^{gr},445 d'acide carbonique.

0^{gr},442 de matière ont donné 0^{gr},666 de chlorure d'argent.

II. D'un autre côté, une certaine quantité de bromure d'hexylène provenant d'une autre opération a été distillée sous une pression de 20 millimètres. Il est resté un résidu noir et il a distillé à 110° un liquide incolore qui a été analysé.

0^{gr},3885 de matière ont donné 0^{gr},1905 d'eau et 0^{gr},449 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		$C_7H^{14}Br^2$
	I.	II.	
Carbone	30,3	31,5	32,48
Hydrogène	5,1	5,4	5,42
Brome	64,6	"	62,10
			100,00

Une certaine quantité de bromure d'heptylène ayant été décomposée par la potasse alcoolique, on a obtenu un liquide bromé bouillant entre 140 et 160°, mais qui n'était point de l'heptylène bromé $C_7H^{14}Br$ pur. Il renfermait plus de carbone que n'exige cette formule. Enfin on a constaté que l'hydrocarbure brut, bouillant de 80 à 90°, se combine avec l'acide iodhydrique; mais l'iodhydrate formé ne peut pas être distillé sans altération.

Octylène et hydrure d'octyle. Ces hydrocarbures sont contenus dans la partie du mélange qui bout entre 110 et 130°. J'ai mis le plus grand soin à les purifier par distillation fractionnée et à les séparer l'un de l'autre, car leur présence dans les hydrocarbures résultant de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique pur, est particulièrement démonstrative au point de vue de la complication de cette réaction.

On a d'abord analysé une portion qui passait entre 120 et 130°.

I. 0^{gr},219 de cette matière ont donné 0^{gr},304 d'eau et 0^{gr},679 d'acide carbonique.

On a déterminé la densité de vapeur de cette portion et on a trouvé qu'elle est plus forte (4,3) que ne l'exige la formule C_8H^{16} (3,878). On a donc fractionné de nouveau et on a recueilli ce qui passait de 115 à 125°.

II. 0^{gr},2055 de cette matière ont donné 0^{gr},276 d'eau et 0^{gr},641 d'acide carbonique.

On a déterminé la densité de vapeur de ce produit et d'un autre qui avait été recueilli de 110 à 122°.

Enfin on a distillé une quantité notable de l'hydrocarbure brut et on a analysé ce qui a passé à 120°.

III. 0^{gr},289 de ce produit ont donné 0^{gr},3845 d'eau et 0^{gr},9135 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.	III.	
Carbone	84,5	85,0	85,8	85,71
Hydrogène	15,4	14,9	14,6	14,29
	99,9	99,9	100,4	100,00

Densité de vapeur.

	115-125°	110-123°	120°
Température du bain	219°	205°	212°
— de la balance	13°	13°	16°
Excès de poids	0 ^{gr} ,219	0 ^{gr} ,183	0 ^{gr} ,344
Baromètre	0 ^m ,767	0 ^m ,763	0 ^m ,760
Capacité	117 ^{cc}	103 ^{cc} ,75	190 ^{cc}
Air restant	0 ^{cc} ,5	0 ^{cc} ,03	»

On déduit de ces données pour la densité de vapeur cherchée les nombres 4,17-4,03-4,11 (1). Le nombre théorique étant de 3,878, les nombres trouvés par l'expérience sont un peu trop forts, ce qui semble prouver que le point d'ébullition de l'octylène qui existe dans le mélange d'hydrocarbures est situé au-dessous de 120°. M. Bouis place le point d'ébullition de caprylène à 125°.

35 grammes de l'hydrocarbure, dont l'analyse vient d'être donnée, ont été placés dans un matras à long col qui a été entouré de glace, puis 50 grammes de brome ont été ajoutés peu à peu. On a remarqué une réaction énergique et on a obtenu un liquide rouge qui a été laissé pendant une heure dans le matras entouré de glace. Ce liquide a été décoloré ensuite avec de la potasse étendue, lavé, séché. On a obtenu 62 grammes d'un mélange de bromure d'octylène et d'hydrure d'octyle qu'on a séparé par distillation sous une pression de 20 millimètres. On a arrêté la distillation lorsque le thermomètre avait monté à 80°.

On a séparé ainsi une quantité assez notable d'un liquide distillé incolore, qui constituait l'hydrure d'octyle impur, d'un résidu coloré en jaune d'ambre, qui constituait le bromure d'octylène. Ce résidu a été analysé.

(1) Si les nombres que j'ai trouvés pour les densités de vapeur sont, en général, un peu trop forts, cela tient à cette circonstance que lorsqu'on prend la densité de vapeur, par la méthode de M. Dumas, de corps qui n'ont pas un point d'ébullition parfaitement fixe, il reste dans le ballon les vapeurs les moins volatiles et les plus denses.

0^{gr},4885 de matière ont donné 0,249 d'eau et 0,6165 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	34,4	35,29
Hydrogène	5,5	5,88

La matière analysée possédait à peu de chose près la composition du bromure d'octylène et renfermait sans doute un léger excès de brome, circonstance qu'explique fort bien le mode de préparation qui a été employé.

On a essayé vainement de distiller ce bromure dans le vide, sous une pression de 20 millimètres ; un liquide bromé a passé à la distillation de 105 à 120°. Ce liquide a été distillé à plusieurs reprises sous une pression de 20 millimètres, et on a remarqué qu'à chaque nouvelle distillation le point d'ébullition s'abaissait. Ainsi une portion qui avait passé de 110-120° commençait à bouillir à 100°. En même temps on a vu se dégager des vapeurs bromhydriques. Deux portions de liquide recueillies l'une de 110 à 120°, l'autre à 115 sous une pression de 20 millimètres, renfermaient :

	110-120°	120°
Carbone	39,8	38,2
Hydrogène	6,8	6,4

Il a donc fallu renoncer à distiller dans le vide le bromure d'octylène obtenu, et on a employé pour l'expérience suivante une partie du bromure qui n'avait pas été distillé.

30 grammes de ce bromure ont été traités par 38 grammes d'acétate d'argent. Une réaction énergique s'est accomplie aussitôt. Pour la modérer on a ajouté de l'éther. Le mélange homogène a été enfermé dans un matras en verre fort et chauffé au bain-marie pendant quelques heures.

Au bout de ce temps, la masse a été délayée dans l'éther, filtrée et distillée. On a recueilli à part ce qui a passé au-dessus de 200°, et comme le produit renfermait encore une petite quantité de brome on l'a chauffé de nouveau avec de l'acétate d'argent et de l'éther. L'éther ayant été séparé par une nouvelle distillation, le thermomètre s'est rapidement élevé. On a recueilli une petite quantité de liquide de 220 à 240°, et une autre portion de 240 à 245°.

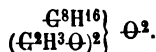
I. 0^{gr},314 du liquide bouillant de 220 à 240° ont donné 0,266 d'eau et 0,7125 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},253 de liquide bouillant de 240 à 245° ont donné 0,213 d'eau et 0,5765 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	
Carbone	61,9	62,1	62,60
Hydrogène	9,4	9,3	9,55
Oxygène	"	"	27,85
			100,00

On voit que ce liquide présentait la composition du diacétate octylénique (octylglycol diacétique)



En effet, la petite quantité qui restait ayant été saponifiée avec précaution par la potasse caustique sèche, on a obtenu par distillation une goutte d'un liquide épais, et on a pu constater dans le résidu la présence de l'acide acétique.

Je me suis assuré d'ailleurs que l'octylglycol acétique se forme facilement et abondamment par l'action du bromure de caprylène sur l'acétate d'argent dans les conditions qui viennent d'être indiquées.

Je pense que les expériences que je viens de décrire ne laissent aucun doute sur la présence de l'octylène (ou d'un carbure isomérique avec le caprylène) parmi les hydrocarbures résultant de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. Cette conclusion est encore fortifiée par les résultats suivants :

Hydruie d'octyle. L'hydruie impur séparé du bromure par distillation dans le vide a été chauffé avec du sodium à 120° pendant plusieurs jours, puis distillé. Le produit a passé tout entier de 110 à 130°. Comme il pouvait renfermer de l'octylène il a été traité par du brome jusqu'à ce qu'il fût coloré en rouge orange, puis distillé dans le vide. Presque tout a passé à 60° sous une pression de 20 millimètres. On l'a chauffé de nouveau avec du sodium, puis distillé. Une petite quantité a passé de 110 à 115°, beaucoup de 115 à 118°, moins de 118 à 125°. On a analysé la portion qui avait passé de 115 à 118° et on en a déterminé la densité de vapeur.

0^g,212 de matière ont donné 0,301 d'eau et 0,658 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	C ⁸ H ¹⁸
Carbone	84,6	84,22
Hydrogène	15,7	15,78
	100,3	100,00

Densité de vapeur :

Température du bain	204°
— de la balance	18°
Excès de poids	0 ^{gr} ,329
Baromètre	0 ^{gr} ,761
Capacité	184 ^{cc} ,5
Air restant	1 ^{cc} ,5

On déduit de ces données pour la densité de vapeur cherchée le nombre 4,01. La densité de vapeur théorique de l'hydrure d'octyle est = 3,947. La densité à 0° a été trouvée = 0,728. M. Schorlemmer place le point d'ébullition de l'hydrure d'octyle (de capryle), entre 119 et 120°. Il a trouvé pour sa densité 0 à 17°,5 le nombre 0,719. Ainsi, d'après sa composition, sa densité, son point d'ébullition, sa densité de vapeur, le carbure analysé s'est montré très-voisin de l'hydrure de capryle sinon identique avec lui.

Désirant ajouter à ces preuves physiques une preuve fondée sur les propriétés chimiques de l'hydrocarbure dont il s'agit, j'ai fait passer un courant de chlore dans cet hydrocarbure porté à l'ébullition. Le produit de la réaction ayant été soumis à la distillation fractionnée, l'ébullition a commencé à 145°, mais le thermomètre s'est élevé rapidement vers 170°. Après une seconde distillation fractionnée on a analysé ce qui a passé de 162 à 167°.

0^{gr},3035 de matière ont donné 0,325 d'eau et 0,724 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	65,0	64,64
Hydrogène	11,8	11,45
Chlore	"	23,91
		100,00

Le produit analysé possédait donc la composition du chlorure d'octyle $C^8H^{17}Cl$.

Nonylène et hydrure de nonyle. Ces corps sont contenus dans la portion du mélange des hydrocarbures qui passe de 135-150°. J'ai chauffé cette portion avec du sodium et j'ai distillé de nouveau en recueillant ce qui a passé à 140°. J'ai pris la densité de vapeur de cette portion après m'être assuré, par l'analyse, qu'elle ne contenait que du carbone et de l'hydrogène.

Température du bain	229°
Température de la balance	17°
Excès de poids	0,379
Baromètre	0,7558
Capacité	192 ^{cc} ,5
Air restant	0 ^{cc} ,5

On déduit de ces données pour la densité de vapeur cherchée le nombre 4,54. Le nombre théorique est = 4,359. 22 grammes du carbure d'hydrogène, bouillant entre 135° et 145°, ont été traités par un excès de brome. On a laissé la liqueur rouge pendant une heure dans la glace, puis on l'a décolorée par la potasse étendue, puis on l'a lavée et desséchée. Le bromure ainsi obtenu a été chauffé dans un bain d'huile sous une pression de 20^{mm}. On a recueilli tout ce qui a passé au-dessous de 70° et on a analysé le résidu.

0^{gr},3955 de matière ont donné 0,2315 d'eau et 0,5625 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	38,6	38,4
Hydrogène	6,4	6,3
Brome	»	»

Le bromure analysé possédait donc la composition du bromure de nonylène. Comme les bromures d'heptylène et d'octylène, il est vivement attaqué par la potasse caustique; il se forme du bromure potassium et un liquide bromé volatil, mais dont le point d'ébullition n'est pas constant. Il a bouilli de 140 à 200° et au delà.

Hydrure de nonyle. Le corps séparé du bromure de nonylène, par distillation dans le vide, a été purifié par la méthode déjà indiquée. Presque tout a passé à la distillation entre 134 et 137°. On a analysé cette portion et on en a pris la densité de vapeur.

I. 0^{gr},180 de matière ont donné 0,2525 d'eau et 0,555 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},1585 d'un produit provenant d'une autre opération et qui avait passé entre 130 et 140°, ont donné 0,2265 d'eau et 0,489 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		C ⁹ H ²⁰
	I.	II.	
Carbone	84,0	84,1	84,37
Hydrogène	15,5	15,8	15,63
	99,5	100,0	100,00

Densité de vapeur :

Température du bain	235°
Température de la balance	20°
Excès de poids	0 ^{gr} ,231
Baromètre	0 ^m ,7535
Capacité	137°
Air restant	7 ^{cs} ,5

On déduit de ces données pour la densité de vapeur cherchée le nombre 4,50. Le nombre théorique, pour la formule C^9H^{20} , est 4,432.

Hydruure de diamyle. On a ajouté du brome par petites portions à du diamylène refroidi par un mélange réfrigérant. On a abandonné dans la glace le liquide rouge pendant 1 heure, puis on l'a lavé avec de la potasse faible, deshydraté, et distillé sous une pression de 20 millimètres. On a recueilli tout ce qui a passé avant 80°. Après avoir soumis ce liquide au traitement qui a été décrit pour la purification de l'hydruure d'octyle, on s'est assuré d'abord qu'une goutte de brome ou mieux les vapeurs de brome en tombant dans ce liquide le coloraient en rouge, preuve qu'il ne renfermait plus d'hydrogènes carbonés C^9H^{20} . On l'a ensuite soumis à la distillation fractionnée. L'ébullition a commencé à 140°; un tiers du liquide a passé de 140 à 155°, et les deux autres tiers de 155 à 160°. La plus grande partie de ce dernier liquide a passé de 155 à 157°. Sa densité à 0° est = 0,753.

0^{gr},227 de ce liquide ont donné 0,319 d'eau et 0,701 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.	$C^{10}H^{22}$
Carbone	84,1	84,50
Hydrogène	15,6	15,50
	99,7	100,00

Densité de vapeur :

Température du bain	248°
Température de la balance	18°
Excès de poids	0,435
Baromètre	0 ^m ,758
Capacité	197 ^{cc} ,5
Air restant	0

De ces données on déduit pour la densité de vapeur cherchée le nombre 5,05.

Le nombre théorique qu'exige la formule $C^{10}H^{22}$ est = 4,916.

Je ferai remarquer que le corps que je désigne ici sous le nom d'hydruure de diamyle possède le même point d'ébullition, la même densité de vapeur et à peu de chose près la même densité à 0° que l'amyle



Le point d'ébullition de ce dernier corps est situé à 158°. Sa densité à 0° est = 0,7413 (1). Ces faits soulèvent la question de savoir si l'hy-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIV, p. 282. 1855.

drure de diamyle est identique avec l'amyle, et si quelques-uns des hydrures que je viens de décrire ne seraient pas des radicaux mixtes. Ainsi l'hydrure de nonyle pourrait être le butyle-amyle pour lequel j'ai trouvé autrefois le point d'ébullition 132-135°, situé bien près de celui que j'ai donné page 313 (134 à 137°). Il y a ici une question très-délicate pour la solution de laquelle je n'ai pas encore à ma disposition des données suffisantes. Une certaine quantité de diamyle a été soumise à l'ébullition et traitée par le chlore. Le produit de la réaction ayant été distillé, le point d'ébullition s'est élevé de 165° au delà de 200°. On a analysé le produit qui avait passé de 190 à 200°.

0^{gr},259 de matière ont donné 0,283 d'eau et 0,649 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	88,3	67,93
Hydrogène	12,1	11,89
Chlore	» »	20,18
		100,00

Cette analyse démontre que le chlore convertit l'hydrure de diamyle en chlorure de diamyle qui bout vers 195 ou 200°.

Il résulte des expériences qui viennent d'être décrites que l'action du chlorure de zinc donne naissance à deux séries de carbures d'hydrogène parmi lesquels on a signalé les suivants :

Amylène	C ⁵ H ¹⁰	Hydrure d'amyle	C ⁵ H ¹²
Hexylène	C ⁶ H ¹²	Hydrure d'hexyle	C ⁶ H ¹⁴
Heptylène	C ⁷ H ¹⁴	Hydrure d'heptyle	C ⁷ H ¹⁶
Octylène	C ⁸ H ¹⁶	Hydrure d'octyle	C ⁸ H ¹⁸
Nonylène	C ⁹ H ¹⁸	Hydrure de nonyle	C ⁹ H ²⁰
Diamylène	C ¹⁰ H ²⁰	Hydrure de diamyle	C ¹⁰ H ²²

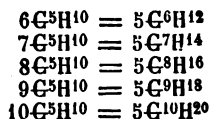
J'ai lieu de croire que ces carbures ne sont pas les seuls et que la série de l'amyène se continue sans interruption depuis le diamylène jusqu'au triamylène et peut-être au-delà. Je n'ai point isolé tous ces carbures d'hydrogène intermédiaires ; j'ai cru pouvoir me contenter d'en séparer, par distillation fractionnée, un seul qui fût compris entre le diamylène et le triamylène. J'ai obtenu une quantité considérable d'un carbure qui, après plusieurs distillations fractionnées, a passé de 178° à 184° et dont la composition et la densité de vapeur répondaient assez bien à la formule C¹²H²⁴. On y a trouvé C 85,0 et H 14,8. Densité de vapeur 6,00.

Ce carbure se combine encore avec le brome, et le bromure traité comme on l'a indiqué plusieurs fois et chauffé au bain d'huile sous

une pression de 20 millimètres, a laissé dégager au-dessous de 100° un corps volatil qui était sans doute un hydrure, mais qui n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

Comment concevoir la formation de tous ces carbures dans la réaction dont il s'agit? Ils sont évidemment le résultat de décompositions secondaires mais profondes que subit la molécule de l'alcool amylique sous l'influence du chlorure de zinc. On peut supposer que dans le conflit auquel donne lieu cette réaction énergique, certaines molécules d'amyène succombent en quelque sorte; qu'un ou plusieurs atomes de carbone se détachent de ces molécules avec leurs satellites d'hydrogène, et que ces débris $n(\text{CH}^2)$ s'attachent à d'autres molécules d'amyène pour les compliquer. C'est ainsi qu'une molécule d'amyène peut se scinder en CH^2 et C^4H^8 , qui, en s'attachant à deux autres molécules d'amyène, peuvent former les carbures C^6H^{12} et C^9H^{18} . On sait que de telles complications, qu'on a quelquefois envisagées comme des synthèses, s'effectuent dans une foule de réactions énergiques, telles que l'action de la chaleur sur certains composés, et donnent lieu à ces produits *secondaires* qui rendent ces réactions si complexes.

D'un autre côté, si l'on voulait admettre que les carbures d'hydrogène signalés dans la réaction du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, se forment par condensation de molécules d'amyène entières, on pourrait exprimer de telles condensations par les équations suivantes :



Bien que je n'aie rencontré ni éthylène, ni propylène dans le mélange d'hydrocarbures, je préfère néanmoins la première interprétation. Dans tous les cas on voit que la formation du diamylène, etc., n'apparaît que comme un cas particulier d'une tendance générale que possède la molécule de l'amyène à passer à l'état de combinaison saturée. Et cette tendance n'est pas entièrement satisfaite, par l'adjonction de molécules $n\text{CH}^2$, elle n'est satisfaite définitivement que par la transformation des carbures C^nH^{2n} en hydrures $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$.

Comment ces hydrures prennent-ils naissance, telle est la seconde question qu'il s'agit de discuter. Ils se forment en vertu d'une décomposition plus profonde, d'une déshydrogénation, s'il est permis d'employer cette expression, de certaines molécules d'amyène. Et ces molécules déshydrogénées se compliquent, se condensent pour former

des carbures bouillant à des températures très-élevées. On trouve, en effet, parmi les derniers produits de la distillation du mélange des carbures résultant de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, des corps oléagineux, de consistance épaisse, bouillant au-dessus de 400° , jaunes après la distillation et qui renferment moins d'hydrogène que n'en exige la formule C^aH^{2a} . On a analysé un tel produit qui avait passé bien au-dessus du point d'ébullition du mercure.

$0^{\text{r}},275$ de matière ont donné $0,3305$ d'eau et $0,878$ d'acide carbonique.

En centièmes,

	Expérience.	C^aH^{2a}
Carbone	87,0	85,71
Hydrogène	13,1	14,29
	100,0	100,00

J'ajoute que la masse qui reste après la distillation de l'alcool amylique sur le chlorure de zinc est toujours noire, et que c'est précisément l'hydrogène qui a abandonné cette matière noire et les *anhydrogénides* (Lourenço) dont il vient d'être question qui complète la saturation des carbures qui apparaissent à l'état d'hydrures.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la composition des acides aqueux dont le point d'ébullition est constant, par M. BOSCOE (1).

(Deuxième Mémoire.) [2]

L'auteur a déjà démontré dans un premier mémoire que les acides aqueux, à point d'ébullition constant, ne sont pas des combinaisons à proportions définies, mais simplement des mélanges; il a maintenant étendu ses recherches aux hydrates d'acide formique et d'acide acétique. D'après M. Liebig, l'acide formique forme avec l'eau un hydrate contenant 1 molécule d'eau H^2O pour 2 molécules d'acide CH^2O^2 , et bouillant à 106° . Pour vérifier si cette composition est constante, l'au-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 319. Mars 1863.

2) *Voyez Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 244. Juillet 1861.

teur a mélangé de l'acide pur, monohydraté, bouillant à $101^{\circ},4$ sous la pression de 758^{mm} , avec de l'eau en différentes proportions, et a distillé ces mélanges sous la pression ordinaire, jusqu'à une certaine fraction de leur volume, puis il a analysé le résidu. Il a ainsi trouvé qu'un acide renfermant 77,5 parties d'acide formique et 22,5 parties d'eau n'a prouvé aucun changement par la distillation sous une pression de 760^{mm} , et bout à la température constante de $107^{\circ},4$; et que tous les mélanges qui contiennent plus d'acide ou plus d'eau que le précédent sont ramenés par l'ébullition à cette composition et possèdent alors le point d'ébullition indiqué. Mais lorsqu'on opère la distillation sous une pression plus forte ou sous une pression plus faible, la composition et le point d'ébullition du résidu changent. Ainsi un résidu formé de 83,2 parties d'acide et de 16,8 parties d'eau bout à une température constante de $134^{\circ},6$ sous la pression de $1^{\text{m}},830$, sans que la composition d'un tel mélange change pendant l'ébullition. L'acide formique ne forme donc pas d'hydrate à composition constante, mais on peut préparer un certain nombre de mélanges d'acide et d'eau qui ne changent pas de composition lorsqu'on les distille sous une pression constante et qui doivent, par conséquent, posséder un point d'ébullition constant.

Pour l'acide acétique, il résulte des expériences de l'auteur qu'en distillant cet acide étendu d'eau, sous la pression ordinaire, il se sépare en acide et eau; il en est de même sous des pressions moindres ou plus fortes.

Les déterminations de la densité des mélanges d'acide et d'eau qui se rapprochent des rapports $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ montrent que la densité est la même pour les mélanges contenant de 76,5 à 80,0 % d'acide, et que par conséquent il n'y a pas de maximum de densité correspondant au mélange à atomes égaux d'eau et d'acide acétique.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les états allotropiques de l'oxygène, par M. SCHOENBEIN (1).

On sait que M. Schoenbein admet l'existence de trois états allotropiques de l'oxygène, savoir : l'ozone, l'antozone et l'oxygène ordinaire, formé, d'après lui, par la combinaison de l'ozone avec l'antozone. L'o-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 65.

zone ou oxygène négatif est contenu dans les ozonides, parmi lesquels il faut compter le peroxyde de manganèse et les acides du manganèse.

L'ozone, on le sait, colore immédiatement un papier imprégné de sulfate manganeux. L'acide sulfurique est séparé, et l'oxyde manganeux, se combinant avec l'ozone, forme du peroxyde de manganèse. C'est là une réaction caractéristique de l'ozone.

L'antozone est contenu, d'après M. Schœnbein, dans le bioxyde d'hydrogène, dans le peroxyde de barium. Lorsqu'on décompose ce dernier à froid par l'acide sulfurique monohydraté, on obtient, d'après M. Houzeau, de l'oxygène mélangé avec un corps qui possède l'odeur de l'ozone et qui bleuit énergiquement le papier ioduro-amidonné. M. Schœnbein admet que ce corps, qu'on a confondu jusqu'à présent avec l'ozone, est l'antozone. Il n'exerce aucune réaction sur le sulfate manganeux. Bien plus, un papier imprégné de sulfate manganeux et bruni par l'ozone est décoloré de nouveau par l'antozone.

Voici un autre caractère qui permet, d'après M. Schœnbein, de distinguer l'antozone de l'ozone. Par un contact prolongé, ce dernier brunit d'une manière intense un papier imprégné de sous-acétate de plomb. Il se forme dans cette circonstance du peroxyde de plomb. L'antozone non-seulement ne brunit pas le papier dont il s'agit, mais il blanchit de nouveau le papier bruni par l'ozone.

De même le bichromate de potasse et le permanganate de potasse, en solutions très-étendues et acidulées, sont réduits par l'antozone; l'ozone ne possède pas la même propriété.

Enfin, M. Schœnbein admet que l'antozone possède la propriété de s'unir directement à l'eau pour former de l'eau oxygénée.

Sur la préparation de l'ozone, par M. SCHÖNBEIN (1).

Dans de l'acide sulfurique pur, d'une densité de 1,85, on dissout à froid du permanganate de potasse pur et finement pulvérisé, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte vert-olive foncé et soit devenue opaque. Cette solution est introduite dans un vase à deux tubulures, dont l'une sert à recevoir un tube de dégagement, l'autre à introduire par petites portions du peroxyde de barium finement pulvérisé. Il se dégage un gaz qu'on recueille sur l'eau et qui possède à un haut degré les propriétés oxydantes de l'ozone. Indépendamment de l'ozone, ce gaz renferme un excès d'oxygène libre.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVI, p. 70 (1862), n° 10.

M. Schœnbein admet que l'ozone ainsi formé provient du permanganate de potasse. Il appelle l'attention sur la différence de la réaction du peroxyde de barium sur la solution de permanganate de potasse dans la sulfurique, suivant que cette solution est concentrée et verte, ou étendue d'eau et rose.

Dans le premier cas, il se forme de l'ozone; dans le second, il ne se dégage que de l'oxygène pur (1).

Sur les combinaisons du sulfure de fer avec le bioxyde d'azote,
par M. PORZCZINSKY (2).

On sait que M. Roussin a étudié ces combinaisons en partant du nitrosulfure de fer obtenu en ajoutant du perchlorure de fer à un mélange d'azotite de potasse et de sulfhydrate d'ammoniaque; il assigne à ce composé la formule :



L'auteur obtient cette combinaison en saturant de bioxyde d'azote un sel ferreux, puis neutralisant la liqueur par du sulfhydrate de sulfure de sodium; il chauffe ensuite à 100° et filtre; par le refroidissement, il obtient de belles aiguilles qu'il purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu; ces cristaux, qui appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique, sont assez stables quand ils sont purs; ils se décomposent à 160°. L'auteur représente leur composition par la formule $\text{FeS}, \text{Fe}^2\text{S}^2(\text{AzO}^2)^2 + 2\text{HO}$. Les acides décomposent ce corps; les sels alcalins sont sans action sur lui; mais les sels métalliques, surtout ceux qui précipitent par l'hydrogène sulfuré dans des liqueurs acides, le décomposent. Les alcalis caustiques et sulfurés agissent sur lui en produisant de nouvelles combinaisons. La potasse caustique ajoutée à sa solution y forme un précipité d'oxyde de fer, et si l'on opère avec précaution, il ne se dégage pas d'ammoniaque; la liqueur filtrée fournit des cristaux noirs qui perdent 16,5 % d'eau à 100°. Chauffés plus fort, ils détonent. Ils sont solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Leur composition répond à la formule $\text{KS}, \text{Fe}^2\text{S}^2(\text{AzO}^2)^2$. M. Roussin a assigné à la combinaison sodée, obtenue dans les mêmes circonstances, la formule $\text{Fe}^2\text{S}^3\text{AzO}^2, 3\text{NaS}$. Les acides concentrés décomposent complètement ce sel; mais les acides étendus

(1) On sait que M. Houzeau prépare de l'oxygène fortement ozoné en traitant le peroxyde de barium par l'acide sulfurique. Il est à remarquer que dans aucune de ses publications M. Schœnbein ne mentionne ce procédé.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 302. [Nouv. sér., t. XLIX.] Mars 1863.

en dégageant de l'hydrogène sulfuré. La solution se colore en brun foncé, et l'on obtient finalement des cristaux de nitrosulfure de fer et une petite quantité d'oxyde ferrique. Si l'acide étendu est ajouté brusquement on obtient un précipité couleur brun-café dont une partie se redissout dans l'eau. Ce précipité, traité par un sulfure alcalin, reproduit le sel primitif.

Recherches sur les nitrites, par M. STAMPE (1).

On obtient le *nitrite de potasse* à l'état de pureté en fondant du salpêtre avec du plomb, ajoutant goutte à goutte à la solution aqueuse de cette masse de l'acide sulfurique très-étendu, jusqu'à saturation, évaporant à consistance huileuse et laissant refroidir; de cette manière tous les sels étrangers cristallisent. On agite ensuite les eaux-mères avec de l'alcool à 90° et on laisse reposer douze heures. Il se forme trois couches, une couche inférieure formée par un dépôt de cristaux de nitrate de sulfate de potasse; un liquide oléagineux, solution aqueuse concentrée de nitrite de potasse, et une couche supérieure alcoolique. On sépare la couche oléagineuse et on l'évapore à siccité. Le nitrite de potasse qui a cristallisé lentement de sa solution aqueuse a pour composition $\text{KO}, \text{NO}^3 + \text{HO}$. Il est déliquescent; l'alcool absolu le précipite de sa solution aqueuse concentrée.

Le *nitrite de soude* NaO, AzO^3 s'obtient de la même manière; pour le purifier, on précipite l'oxyde de plomb, dissous dans la soude, par de l'acide carbonique, on fait cristalliser et l'on évapore les eaux-mères à sec, pour reprendre le résidu par une grande quantité d'alcool absolu, qui dissout le nitrite et l'abandonne, par l'évaporation, sous forme d'une poudre blanche cristalline.

Le *nitrite de baryte* s'obtient avantageusement par la calcination du nitrate, ou en décomposant le carbonate par des vapeurs nitreuses. Dans le premier cas on dissout la masse fondue dans beaucoup d'eau, on sature par l'acide carbonique, on concentre fortement la solution, on sépare le nitrate qui s'est déposé par le refroidissement et on traite l'eau-mère par de l'alcool à 90°; en distillant celui-ci, on a un résidu aqueux qui laisse déposer par le refroidissement des cristaux de nitrite de baryte $\text{BaO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$ solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 90° et insolubles dans l'alcool absolu.

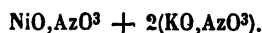
Le *nitrite de strontiane* s'obtient par le même procédé et présente les mêmes caractères.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 334. Mars 1863.

Le *nitrite de chaux* obtenu par double décomposition avec le sel d'argent est cristallin, déliquescent et contient un équivalent d'eau.

Les nitrites de magnésie $\text{MgO}, \text{AzO}^3 + 2\text{HO}$, de nickel $2\text{NiO}, \text{AzO}^3$, de cobalt, de zinc $2\text{ZnO}, \text{AzO}^3$, de cuivre $2\text{CuO}, \text{AzO}^3$, s'obtiennent par double décomposition avec le sel de baryte; ils sont très-solubles et peu stables, sauf celui de magnésie; ce dernier est déliquescent.

Nitrite double de nickel et de potasse. Ce sel double forme une poudre cristalline d'un jaune brunâtre qui se précipite lorsqu'on mélange les deux sels simples en solutions concentrées; il est peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau avec une coloration verte; il renferme

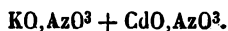


On obtient un sel triple en mélangeant les solutions concentrées des nitrites de baryte, de nickel et de potasse. Il renferme

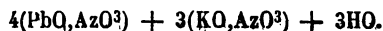


Le *nitrite double de zinc et de potasse*, $\text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{ZnO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$, se forme lorsqu'on évapore un mélange des deux sels; il est peu stable.

Le *nitrite double de cadmium et de potasse* $2(\text{CdO}, \text{AzO}^3) + \text{KO}, \text{AzO}^3$ se tient en cubes, de la même manière que le précédent; il se dépose après ce premier sel, des cristaux prismatiques renfermant



Le *nitrite de plomb et de potasse*, qui cristallise en prismes oranges, se prépare par l'évaporation d'une solution de nitrite ou plus simplement d'acétate de plomb avec un excès de nitrite de potasse; ces cristaux sont monocliniques, inaltérables à l'air et solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils renferment



Le *nitrite de cuivre et de potasse* forme des cristaux prismatiques très-foncés dont la solution se décompose assez promptement; ils sont inaltérables à l'air et se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool; leur composition correspond à la formule $2(\text{CuO}, \text{AzO}^3) + 3(\text{KO}, \text{AzO}^3) + \text{HO}$.

Le *nitrite d'argent et de potasse* $\text{AgO}, \text{AzO}^3 + \text{KO}, \text{AzO}^3 + \text{HO}$ cristallise en tables ou en prismes rhomboïdaux, jaunes, inaltérables à l'air.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur les sulfures de fer, par M. RAMMELSBERG (1).

A l'occasion de l'examen du sulfure de fer contenu dans une météorite M. Rammelsberg a reconnu que les indications données sur la composition des sulfures de fer artificiels ne sont pas exactes. D'après Stromeyer, en fondant du fer avec du soufre, on obtient un produit dont la composition est celle de la pyrite magnétique. M. Rammelsberg a trouvé que le sulfure de fer ordinaire des laboratoires est un mélange de protosulfure avec une petite quantité de fer en excès. En le fondant avec du soufre on le transforme en protosulfure.

En chauffant du fer réduit par l'hydrogène avec un excès de soufre, il a obtenu, à une température inférieure au rouge, le *bisulfure*; lorsque la température est allée jusqu'au ramollissement du verre, c'est le *sesquisulfure* qui s'est produit; enfin lorsque le mélange a été fondu à la température d'un fourneau à vent, il est resté du *protosulfure*.

Quand on chauffe fortement de l'oxyde de fer avec du soufre on n'obtient, même après des traitements répétés, autre chose qu'un mélange de protosulfure de fer avec quelques centièmes d'oxyde.

D'après Berzelius, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur de l'oxyde ferrique, on transforme ce dernier en *sesquisulfure*, lorsque la température ne dépasse pas 100°; au-dessus de 100°, mais au-dessous du rouge, il se produit du *bisulfure*.

L'auteur a trouvé que dans ces circonstances il se forme, à une température voisine du rouge, un oxysulfure qui renferme une molécule de sesquioxyde pour trois molécules de *sesquisulfure*. Chauffé dans un courant d'hydrogène, cet oxysulfure est réduit en un mélange formé de 1 atome de fer et de 3 atomes de protosulfure de fer.

L'action du soufre sur l'oxyde de fer à des températures peu élevées paraît fournir également des oxysulfures, dont M. Rammelsberg poursuit encore l'étude.

La pyrite chauffée pendant une heure au rouge dans un creuset fermé laisse un résidu dont la composition répond à celle de la pyrite magnétique.

(1) Monatsberichte der Koeniglichen Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Déc. 1862. — Journal für praktische Chemie, t. 133, III, p. 266. 1863. N° 5.

Quant à ce dernier minéral, l'auteur ne se prononce pas sur la formule qu'il faut lui attribuer. Les analyses connues sont trop divergentes, pourtant il incline pour la formule $\text{Fe}^{\text{S}}\text{S}^{\text{O}}$.

M. G. Rose a démontré l'existence de la pyrite magnétique dans les météorites de Juvenas et de Stannern. Il est probable qu'il se trouve pareillement du protosulfure dans certaines météorites.

La question est assez difficile à résoudre à cause du nickel qu'on rencontre dans ce sulfure et qui peut exister soit à l'état de sulfure, soit à l'état d'alliage avec le fer.

Le sulfure de fer extrait du fer météorique du comté de Sevier, Tennessee, a abandonné 1,2 % de soufre lorsqu'on l'a chauffé dans un courant d'hydrogène, et a laissé 1,44 de soufre lorsqu'on l'a dissous dans l'acide chlorhydrique. Le protosulfure de fer ne se comporte pas ainsi ; mais les quantités de soufre trouvées sont trop faibles pour la pyrite magnétique.

Notices minéralogiques, par M. F. A. GENTH (1).

Pseudomorphose d'or sur des cristaux d'aikinite (bismuth sulfuré plombo-cuprifère). L'auteur cite comme une preuve du dépôt de l'or par voie aqueuse des cristaux d'aikinite, de Géorgie, partiellement décomposés. La substance primitive est remplacée dans certains endroits par un mélange de bismuth et de cuivre carbonatés, dans d'autres par de l'or qui a pris la forme prismatique de l'aikinite (2).

L'*Arsenic antimonifère* de la mine d'Ophir, comté de Washoe (Californie), renferme

Arsenic	90,82
Antimoine	9,18

ARSÉNIURES DE CUIVRE.

I. *Whitneyite* de la rive nord du lac Supérieur. Densité 8,24 à 8,47. Couleur d'un gris rougeâtre.

II. *Algodonite*, de même provenance, et se trouvant mélangé avec la *whitneyite*. Gris-blanc et cristallin.

III. Arséniure de cuivre de Cerro de la Segnas (Chili), d'un gris d'acier, grenu, aigre. Densité 7,603.

(1) *Silliman's American Journal of Science* [2], t. xxxiii, p. 190. — *Journal für praktische Chemie*, t. lxxxviii, p. 257. 1863. N° 5.

(2) Cette pseudomorphose n'est pas particulière à l'aikinite de Géorgie. Elle est fréquente sur les échantillons de Beresowah (Sibérie). C. F.

IV. *Domeykite* du filon Isle-Royal (lac Supérieur), compacte, d'un blanc d'étain passant au gris d'acier; cassure inégale; dureté un peu moindre que celle de la fluorine. Densité 7,75.

	I.	II.	III.	IV.
Arsenic	12,28	16,72	16,94	29,25
Cuivre	87,37	82,35	82,33	70,68
Argent	0,03	0,30	traces.	»
	99,68	99,37	99,27	99,93

Harrisite. Un échantillon de cette substance provenant de la mine de Canton (Géorgie) et d'autres du comté de Polk (Tennessee), renfermaient à leur centre un noyau de galène. Ce fait, ainsi que plusieurs analyses du minéral dans lesquelles on a trouvé des quantités variables de plomb, démontre que la harrisite n'est autre chose qu'une pseudomorphose de galène en sulfure de cuivre. C'est ce qu'avait déjà précédemment avancé l'auteur (1).

Peut-être l'alisonite de M. Field et la cuproplombite sont-elles aussi le résultat d'une pareille transformation.

Millerite de la mine de Gap, comté de Lancaster (Pensylvanie), en masses hémisphériques rayonnées.

Soufre	35,14
Cuivre	0,87
Nickel	63,08
Fer	0,40
Partie insoluble	0,28
	100,35

Automolithe (spinnelle zincifère) de la mine de Canton (Géorgie).

Quartz	2,37	Oxygène.
Oxyde de cuivre	1,23	
Alumine	53,37	26,95
Peroxyde de fer	6,68	
Protoxyde de fer	3,01	8,97
Oxyde de zinc	30,27	
Protoxyde de manganèse	0,20	
Magnésie	3,22	
	100,35	

Pyrope de Santa-Fé (Nouveau-Mexique) en petits cristaux rouge de sang ou rouge-brun. Densité 3,738.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIII, p. 204.

lucide, d'un vert foncé bleuâtre ou brunâtre. Il est infusible au chalumeau, mais blanchit et s'exfolie.

II. Le second est une serpentine d'un gris foncé passant au vert, à structure grenue, mélangée de grains de fer chromé.

	I.	II.
Silice	31,15	43,87
Alumine	13,17	0,31
Oxyde de chrome	4,16	"
Protoxyde de fer	4,83	7,17
Protoxyde de nickel	0,16	0,27
Protoxyde de manganèse	"	traces.
Magnésie	43,10	38,62
Chaux	0,17	0,02
Potasse	0,06	"
Perte au feu	3,29	9,55
Fer chromé	"	0,57
	100,09	100,88

Kérolithe du comté de Harford (Maryland). D'un blanc de lait blenté, d'un éclat cireux.

Silice	51,09
Protoxyde de fer	0,23
Magnésie	28,28
Eau	20,91
	100,51

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur une nouvelle réaction pouvant servir à reconnaître la présence du phosphore dans les cas d'empoisonnement,

par M. L. HOFMANN (1).

Ayant été chargé d'examiner les viscères de personnes mortes en présentant des symptômes d'empoisonnement, l'auteur y a d'abord recherché, sans succès, le phosphore par les procédés ordinaires. En distillant une partie des intestins et de leur contenu avec de l'acide oxalique, il avait obtenu un liquide ne donnant aucune trace de phosphorescence. Mais ayant traité une partie de ce liquide par le sulfhydrate d'ammoniaque et ayant évaporé à sec, puis additionné le résidu

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 121. [Nouv. sér., t. XLIX.] Janvier 1863.

de perchlorure de fer, il a observé la production d'une coloration violette passagère sans aucun indice de coloration rouge.

Il s'est assuré que cette réaction est due à la présence d'un composé phosphoré et qu'on l'obtient facilement en évaporant à sec, après addition de sulhydrate d'ammoniaque, une certaine quantité d'eau ayant séjourné sur du phosphore.

Détermination de l'azote des nitrates, par M. SIEWERT (1).

La méthode de l'auteur est celle proposée anciennement par Gmelin, et fondée sur la transformation de l'acide nitrique en ammoniacque par l'hydrogène naissant. L'appareil consiste en un ballon de 300 à 350 centimètres cubes de capacité, dans lequel se fait la réaction; les gaz se rendent de là dans deux ballons placés à la suite l'un de l'autre et destinés à recevoir une solution titrée d'acide sulfurique; le tube de dégagement ne plonge pas dans le liquide du premier ballon afin d'éviter les absorptions. Dans le ballon de dégagement on place le composé nitré, de la limaille de fer et de zinc, de l'alcool et de la potasse caustique; on laisse la réaction s'accomplir à froid pendant une demi-heure, puis on chauffe. Après que la distillation a duré quelques heures, on arrête et on titre l'acide. L'auteur a appliqué sa méthode à l'analyse des nitrates métalliques; nous en citerons un exemple :

1^{er}, 01^e de nitrate de potasse pur ($\text{AzO}^5\text{KO} = 101$), distillé avec 4 gr. de fer et 8 à 10 grammes de limaille de zinc, avec 20 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'alcool, a saturé exactement 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal (49^{es} d'acide en 1 litre) comme l'indique la théorie.

Cette méthode, appliquée aux combinaisons organiques, ne donne généralement pas des résultats satisfaisants, attendu qu'une portion de la substance échappe toujours à la réduction; il en est ainsi pour le nitrate d'éthyle. Le nitrate d'urée a donné de bons résultats; en distillant d'abord ce sel avec l'agent réducteur, puis avec de la potasse seule, on obtient deux quantités différentes d'azote, dont la différence correspond à l'azote de l'acide nitrique. L'auteur a trouvé par ce moyen que le guano et l'extrait d'avoine ne contiennent pas de nitrates.

L'acide picrique, analysé par cette méthode, a paru à l'auteur n'être pas un composé trinitré, comme on l'admet généralement, mais un composé dans lequel une partie seulement de l'azote existe à l'état de combinaison nitrogénée. Il en serait de même des celluloses nitrées.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxiv, p. 293. Mars 1863.

En ce qui concerne l'acide picrique, ces conclusions nous paraissent inadmissibles.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la préparation et sur la basilité de l'acide diglycolamidique,
par M. W. HEINTZ (1).

Lorsqu'on fait bouillir l'acide monochloracétique avec l'ammoniaque aqueuse et que l'on traite ensuite le produit par la chaux, on n'obtient, si l'ébullition a été suffisamment prolongée, que du glycolle, mélangé avec les acides diglycolamidique et triglycolamidique. La petite quantité d'acide glycolique dont l'auteur avait signalé la production dans un précédent mémoire (2), se forme par l'action de la chaux sur l'acide monochloracétique lorsque ce dernier n'a pas été entièrement décomposé par l'ammoniaque.

La méthode de séparation des trois acides glycolamidiques, indiquée précédemment par M. Heintz, peut être remplacée par la suivante, qui est préférable.

Le produit de l'action de l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique est, autant que possible, débarrassé du sel ammoniac formé, puis maintenu à l'ébullition avec de l'hydrate d'oxyde de plomb; en excès, jusqu'à complète volatilisation de l'ammoniaque. Le précipité est soigneusement lavé; il contient de l'oxychlorure de plomb et du triglycolamidate de plomb.

Ce précipité est décomposé à chaud par l'hydrogène sulfuré et le sulfure de plomb lavé à l'eau bouillante. La liqueur filtrée fournit, par évaporation, l'acide triglycolamidique.

La solution renfermant le glycolate et le diglycolamidate de plomb est pareillement traitée par l'hydrogène sulfuré, puis portée à l'ébullition avec de l'hydrocarbonate de zinc précipité. La combinaison de glycolle et d'oxyde de zinc est très-soluble; l'acide diglycolamidique, au contraire, donne, avec l'hydrocarbonate de zinc, un sel très-peu soluble, même dans l'eau bouillante, et la séparation de ces deux produits est dès lors facile.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 297. [Nouv. sér., t. XXVIII.] Décembre 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 314.

L'auteur a étudié un certain nombre de sels de l'acide diglycolamidique.

Le *diglycolamidate d'ammoniaque* $C^4H^6(AzH^4)AzO^4$ forme une masse cristalline qui s'obtient par évaporation au bain-marie d'une solution d'acide diglycolamidique sursaturée par l'ammoniaque. Il est très-soluble dans l'eau et sa solution est acide. Par évaporation lente, il se dépose en grands cristaux tabulaires; ce sont des prismes rhomboïdaux droits de $95^\circ 42'$, terminés par leur base.

Ce sel est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. D'après sa formule, on voit que c'est un polymère du glycolle.

Le *diglycolamidate de baryte* est incristallisable et se présente sous forme d'une masse gommeuse $C^4H^6BaAzO^4$. L'alcool le précipite de sa solution. Il s'obtient en sursaturant l'acide diglycolamidique par de l'hydrate de baryte et en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur.

Ainsi préparé il est encore mélangé d'une petite quantité de sel bi-basique. On l'obtient pur en précipitant l'excès de baryte par l'acide sulfurique et en s'arrêtant quand la réaction de la liqueur est exactement neutre.

On n'a pas réussi à obtenir à l'état de pureté le diglycolamidate bi-basique de barium.

Le *diglycolamidate de zinc*, préparé en faisant bouillir l'acide avec un excès d'hydrocarbonate de zinc récemment précipité, est très-peu soluble dans l'eau, même à chaud. On peut le séparer de l'excès d'hydrocarbonate à l'aide de l'acide acétique en très-léger excès, qui ne le dissout que très-peu.

On le purifie ensuite en le dissolvant dans des quantités très-considérables d'eau. Par évaporation de cette solution, on l'obtient en tables quadrangulaires microscopiques qui renferment $C^4H^6Zn^2AzO^4$.

La solution de ce sel présente une faible réaction acide. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *diglycolamidate d'argent* se précipite lorsqu'on mélange du diglycolamidate d'ammoniaque avec de l'azotate d'argent, en ayant soin d'ajouter assez d'ammoniaque pour que la liqueur soit faiblement alcaline après la précipitation.

Il constitue une poudre dense qui paraît cristalline au microscope; il est incolore et brunit lentement à la lumière. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. A 100° ou 105° , il jaunit sans que son poids change. Chauffé à une température plus élevée, il se décompose avec déflagration. Il renferme $C^4H^6Ag^2AzO^4$.

De l'examen de ces sels, il résulte que l'acide diglycolamidique est bibasique. On n'a pas réussi à obtenir un sel de plomb basique avec le sous-acétate de plomb. Il ne se forme pas de précipité lorsqu'on mélange le sous-acétate avec un diglycolaminate.

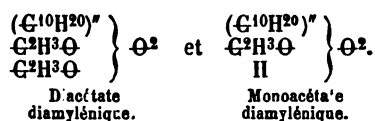
Sur l'oxyde de diamylène, par M. A. BAUER (1).

L'auteur a montré antérieurement que le diamylène $C^{10}H^{20}$ peut se combiner avec le brome pour former un bromure $C^{10}H^{20}Br^2$.

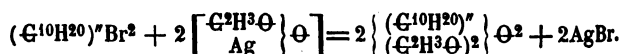
Pour préparer ce bromure, on opère comme il suit :

Du diamylène pur est mêlé avec son volume d'éther, et le liquide est introduit dans un ballon à long col qu'on entoure d'un mélange réfrigérant. On y ajoute ensuite, par petites portions, la quantité de brome nécessaire pour former un dibromure. L'opération terminée, on laisse, pendant quelque temps, le ballon dans le mélange réfrigérant, on agite le liquide bromé avec une solution de potasse fortement refroidie, puis on le déshydrate sur le chlorure de calcium.

On ajoute ensuite la solution étherée du dibromure par petites portions à une quantité équivalente d'acétate d'argent sec et en poudre; on agite avec soin; puis, après avoir ajouté de l'acide acétique, on chauffe le liquide au bain-marie jusqu'à ce que, l'éther étant complètement volatilisé, une portion du résidu solide fonde complètement sur la lame de platine. On épuise ensuite le tout avec de l'éther, et on soumet la solution étherée à la distillation fractionnée. Ce qui passe au-dessus de 140° est l'acétate diamylénique. Ce produit a donné à l'analyse des nombres intermédiaires entre ceux qu'exigent les formules



L'équation suivante rend compte de la formation du diacétate :



Quant au monoacétate, il peut prendre naissance par l'action ultérieure de l'eau sur le diacétate.

L'acétate ainsi obtenu ayant été saponifié par la potasse récemment fondue et réduite ensuite en poudre fine, on a soumis le produit à la

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLV.

distillation au bain d'huile. Le liquide distillé était formé de deux couches, dont l'inférieure était de l'eau et la supérieure un liquide léger doué d'une odeur aromatique. Ce liquide, soumis à la distillation fractionnée, a commencé à bouillir à 165°; la plus grande partie a passé entre 170° et 180° et a donné à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la formule



qui a été confirmée par la détermination de la densité de vapeur. Cette densité est égale à 5,361. La densité calculée est égale à 5,401.

Le corps dont il s'agit est donc l'*oxyde de diamylène*. C'est un liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme fuligineuse. Il réduit la solution ammoniacale de nitrate d'argent. Il ne se solidifie pas à — 15°.

L'oxyde de diamylène est isomérique avec l'aldéhyde caprique. Il possède à un haut degré l'odeur de la rue (*Ruta graveolens*), et l'auteur incline à penser que l'essence de rue est constituée par l'oxyde de diamylène.

Sur le cyanure d'acétyle, par M. H. HUENNER (1).

L'auteur a annoncé précédemment (2) que le cyanure d'acétyle est transformé, par l'action du sodium, en un composé solide, sans éprouver un changement dans sa composition centésimale.

Le composé solide, aussi bien que le cyanure d'acétyle liquide, se dédouble par l'action de l'eau chaude, en vase clos, de l'acide sulfurique ou de la potasse, en donnant de l'acide acétique et de l'acide cyanhydrique.

La différence entre ces deux corps ne réside donc pas dans la présence de deux radicaux différents. La considération des densités de vapeur prouve qu'elle consiste en une condensation différente. En effet, le cyanure d'acétyle liquide possède une densité de vapeur moitié moindre (2,4) que le cyanure solide (4,9 à 5,0). La formule de ce dernier doit donc être doublée.

L'auteur pense que la condensation du cyanure d'acétyle liquide est comparable plutôt à la transformation de l'aldéhyde en métaldéhyde, paraldéhyde et élaldéhyde, plutôt qu'à celle du cyanure d'éthyle en cyanéthine et de l'acide cyanique en acide cyanurique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 315. [Nouv. sér., t. XLVIII.] Décembre 1862.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 178.

Cette dernière transformation est due, selon lui, à la polyatomicité (*Meharquivaleus*) des éléments qui entrent dans ces combinaisons. Dans l'acide cyanique, par exemple, le groupement $\text{C}\equiv\text{N}$ sature les 3 atomicités de l'azote; dans l'acide cyanurique, chacun des groupements pareils $\text{C}\equiv\text{N}$ saturerait l'une des atomicités de chacun des 3 atomes d'azote.

Il n'admet pas qu'une pareille considération puisse s'appliquer au cyanure d'éthyle (1).

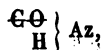
Frappé de la différence qui existe entre le mode de décomposition par la potasse des cyanures de radicaux d'acides et celui des cyanures de radicaux d'alcools, l'auteur a pensé qu'il parviendrait à jeter quelque jour sur les causes de cette différence en étudiant la décomposition du cyanure de glycolyle ou du chlorocyanure de glycolyle dans lequel l'hydrogène basique de l'acide glycolique est remplacé par du cyano-gène. En effet l'acide glycolique, de même que l'acide lactique, jouant le double rôle d'acide et d'alcool, il y avait intérêt à s'assurer si le cyanure de glycolyle n'éprouverait pas à la fois la décomposition des cyanures d'acides et celle des cyanures d'alcools.

L'auteur a cherché à obtenir un chlorobromure de glycolyle en

(1) Il nous semble que ces condensations peuvent être expliquées les unes et les autres par les mêmes considérations.

L'aldéhyde est un corps non saturé; il possède une grande tendance à s'unir à 2 éléments monoatomiques (H^2 pour former de l'alcool) ou à 1 élément diatomique (O pour former de l'acide acétique). On comprend que dans certaines circonstances il se combine avec lui-même, les deux atomicités de chaque molécule d'aldéhyde saturant celle de l'autre molécule. Il en est de même de l'amy-lène, qui est, lui aussi, une combinaison non saturée diatomique.

Quant à l'acide cyanique, on pourrait trouver la raison de sa condensation dans la pentatomicité de l'azote. Si l'on considère le groupement



on voit que le radical diatomique $\text{C}\equiv\text{N}$ et l'atome H saturent trois des atomicités de l'azote. Mais cet élément n'est pas seulement triatomique. Dans les combinaisons où il entre comme élément triatomique (ammoniacales), il tend à se saturer et à devenir pentatomique. L'acide cyanique et les autres combinaisons analogues peuvent donc être regardées comme non entièrement saturées, et dès lors on conçoit la possibilité des condensations.

Les triplications, si fréquentes dans les composés cyaniques et ammoniacaux, ne sont pas plus difficiles à comprendre que les duplications.

En effet, supposons que deux radicaux diatomiques se soudent en échangeant entre eux seulement 2 unités d'affinité, il restera pour chaque radical 1 unité libre, et dès lors un troisième radical, venant s'appuyer sur les deux autres et saturant les deux affinités libres, formera pour ainsi dire la clef de voûte de l'édifice.

Nous n'attachons pas d'ailleurs grande importance à ces considérations qui présentent quelque chose d'arbitraire, surtout dans les combinaisons qui renferment plusieurs éléments polyatomiques différents. Ce qui est moins contestable, c'est que les condensations proprement dites, sans élimination d'un certain nombre d'éléments, n'ont lieu que pour les composés non saturés.

C. F.

chauffant du chlorure d'acétyle avec du brome pendant quelques heures à 120 ou 140°. Il a obtenu au lieu de chlorobromure du bromure de glycolyle, mélangé avec une petite quantité de chlorobromure. Ce bromure est liquide, il bout à 145° et attaque fortement les bouchons. Avec une petite quantité d'eau, il fournit de l'acide bromacétique cristallisé, et avec l'alcool il donne de l'éther bromacétique.

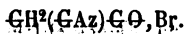
Ce bromure, mélangé avec du chloroforme et chauffé à 100° dans un tube scellé, avec une quantité équivalente de cyanure d'argent, a donné du bromure d'argent et une petite quantité d'une substance qui était dissoute dans le chloroforme et qui a cristallisé par évaporation.

Purifiée par plusieurs cristallisations, elle se présentait en belles aiguilles d'un éclat soyeux, renfermant $C^3H^2AzO.Br$.

La petite quantité de matière n'a pas permis à M. Hübner d'étudier complètement le mode de décomposition de cette intéressante combinaison.

Pourtant il a reconnu qu'en chauffant cette dernière avec de l'eau à 120° on obtient une solution acide dans laquelle on n'a pas pu trouver trace d'acide cyanhydrique. A l'évaporation, elle a laissé des cristaux ressemblant au sel ammoniac; on a d'ailleurs constaté la présence de l'ammoniaque par l'analyse du précipité de chloroplatinate de cette base.

D'après cela l'auteur pense que la formule rationnelle du bromocyanure de glycolyle doit être exprimée par la formule



Il a essayé en vain de transformer l'éther chlorolactique en cyanure, en le chauffant jusqu'à 214° avec du cyanure d'argent.

Sur l'acide eugénique, nouvel acide dérivé de l'acide eugénique,
par M. H. SCHREUDER (1).

La grande analogie qui existe entre l'acide eugénique $C^{20}H^{12}O^4$ et les hydrates de thymyle $C^{20}H^{14}O^2$, de crésyle et de phényle, a fait supposer à l'auteur qu'on pourrait transformer le premier corps en un acide renfermant $C^{22}H^{12}O^8$, par le même procédé qui a servi à MM. Kolbe et Lautemann à former l'acide thymotique $C^{22}H^{14}O^6$ (2) avec l'hydrate de thymyle. Ce procédé consiste, comme on sait, à faire réagir le sodium sur le thymol dans une atmosphère d'acide carbonique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 14. [Nouv. sér., t. XLIX.] Janvier 1863.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 224 et 473.

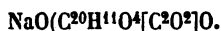
Il a réussi en effet à obtenir le produit qu'il cherchait et lui a donné le nom d'acide eugétique.

Dans le cours de son travail, il a reconnu que l'acide eugénique purifié par le procédé ordinaire renferme une petite quantité d'acide salicylique. Pour enlever cet acide, après avoir extrait l'acide eugénique de l'essence de girofle par une ébullition prolongée avec la soude caustique, et l'avoir précipité par l'acide chlorhydrique, il l'a traité à plusieurs reprises par une solution de carbonate d'ammoniaque, et ce jusqu'à ce que la solution ne se colorât plus en violet par l'addition de quelques gouttes de perchlorure de fer.

La séparation de la liqueur aqueuse et de l'acide eugénique est facile lorsqu'on chauffe le mélange des deux liquides au bain-marie. On peut alors décantier.

L'acide eugénique, dépouillé d'acide salicylique, a été distillé et recueilli vers 250°.

En faisant dissoudre du sodium dans l'acide eugénique, placé dans une cornue traversée par un courant d'acide carbonique, et en favorisant la fin de la réaction par une douce chaleur, on obtient après refroidissement une masse renfermant, indépendamment de l'acide eugénique non décomposé, de l'eugénoxycarbonate de soude $\text{C}^{20}\text{H}^{11}\text{O}^3$ NaO C^{20}O^4 isomère, le sel de soude de l'acide eugétique.



On extrait l'acide eugétique en reprenant par l'eau à une douce température et en traitant par l'acide chlorhydrique. L'huile qui se sépare est un mélange d'acide eugénique et d'acide eugétique. On agite à plusieurs reprises cette huile avec une solution de carbonate d'ammoniaque ; on évapore avec addition de carbonate d'ammoniaque ; on ajoute de l'acide chlorhydrique, on agite avec de l'éther et on fait cristalliser dans l'eau bouillante le résidu cristallin qui reste après évaporation de l'éther.

L'acide eugétique cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse saturée à chaud, en longs prismes incolores. Il fond à 120°. Il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions possèdent une réaction acide.

L'acide eugétique se dédouble par l'action de la chaleur, comme l'acide thymotique, et régénère l'acide eugénique et l'acide carbonique. Sa solution aqueuse est colorée en bleu par le perchlorure de fer. La quantité qu'on en obtient n'est jamais très-grande.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 22 MAI 1863.

Présidence de M. Guignet.

MM. LUCIEN DE LA RIVE et LECLANCHÉ sont nommés membres résidents.

M. BOUIS communique de la part de M. LECLANCHÉ des observations sur le spectre de l'hydrogène.

M. HARDY expose ses recherches sur les matières ulmiques dérivées de l'acétone.

M. SCHÜTZENBERGER développe les résultats d'un travail consignés dans une thèse dont il fait hommage à la Société. Cette thèse est intitulée : *Essai sur les substitutions des éléments électro-négatifs aux métaux dans les sels, et sur les combinaisons des acides anhydres entre eux.*

M. GUICHARD reprend la suite de la question des lois de nombre en chimie qu'il a déjà traitée.

SÉANCE DU 12 JUIN 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

M. HOUZEAU écrit pour faire deux réclamations, l'une à propos d'un travail de M. Van den BROEK sur la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'ozone, l'autre relative au procédé de préparation de l'ozone par l'acide sulfurique et le bioxyde de barium.

M. CAMILLE SAINT-PIERRE adresse quelques analyses de liquides obtenus par la ponction du thorax.

M. FRIEDEL rend compte d'un travail de M. SCHREURER-KESTNER sur quelques nouvelles combinaisons du fer et sur l'atomicité de cet élément.

M. FRIEDEL présente de la part de M. DES CLOIZEAUX un mémoire sur le pseudomorphisme de quelques composés naturels et artificiels.

M. FORDOS entretient la Société de ses travaux sur les matières colorantes des suppurations bleues.

M. WILLM décrit un procédé de dosage du thallium par le permanganate de potasse. Il communique en outre quelques résultats sur les dérivés ammoniacaux du perchlorure de thallium.

M. DE LUYNES communique l'ensemble de ses recherches sur l'érythrite.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Observations sur le spectre de l'hydrogène, par M. HÉCLANONNE.

En observant au spectroscopie le spectre que donne la lumière électrique traversant l'hydrogène, j'ai constaté dans ce spectre trois raies lumineuses, extrêmement brillantes et de position fixe nettement déterminée : la première, rouge ; la deuxième, verte ; la troisième, bleue.

Les trois raies brillantes et ces raies seules, s'observent dans toutes les conditions de pression variable, pourvu que le milieu traversé par la lumière électrique ne contienne que l'hydrogène pur. Je signale notamment deux cas principaux de mes expériences :

1° J'ai soudé, dans la paroi d'un tube de verre, deux fils de platine dressés intérieurement dans l'axe, les extrémités en regard à 4 millimètres de distance ; ce tube a alors été rempli d'hydrogène pur et sec à la pression de l'air extérieur et fermé à ses deux extrémités effilées. En faisant passer dans le tube l'étincelle de la bobine de Ruhmkorf, j'ai obtenu un spectre obscur, ayant pour largeur la distance explosive de 4 millimètres, et ne représentant que les trois raies lumineuses, rouge, verte et bleue.

2° Dans un tube de Gessler, dont la partie effilée a 5 centimètres, ledit tube ne contenant que de l'hydrogène pur et sec à une pression très-faible, inférieure à 1 millimètre de mercure, l'étincelle de la bobine donne le spectre de l'hydrogène caractérisé toujours par ses trois raies, rouge, verte et bleue.

Si on examine le spectre solaire et le spectre de l'hydrogène juxtaposés dans le spectroscopie, les trois raies brillantes de l'hydrogène coïncident exactement avec trois des raies obscures de Fraunhofer ; savoir :

1° La raie rouge avec la raie C du spectre solaire

2° La raie verte avec la raie F ;

3° La raie bleue avec la raie secondaire la plus voisine de la raie G.

Dans le spectre solaire, au voisinage de la raie G et du côté de la raie F, se trouvent deux raies secondaires équidistantes. C'est la raie du milieu la plus voisine de la raie G qui coïncide avec la raie bleue de l'hydrogène. Cette coïncidence, déjà facile à apprécier dans le spectroscope à un seul prisme, se constate de la manière la plus certaine quand on dilate les spectres dans l'appareil à 4 prismes.

La raie rouge C est la plus persistante des trois raies caractéristiques de l'hydrogène : si dans un tube on introduit de l'hydrogène, et si on le déplace en faisant passer un courant continu d'un autre gaz, azote, oxygène, etc., on retrouve toujours la raie C dans le spectre, outre les raies des gaz nouveaux. Ce résultat montre, conformément à ce qui a été constaté pour les métaux, avec quelle sensibilité le spectroscope permet de reconnaître la présence de la plus petite quantité d'hydrogène dans un mélange gazeux. Il indique aussi qu'il est presque impossible de purger d'hydrogène la paroi intérieure d'un tube, par un courant de gaz étranger, sans le chauffer. Il est à remarquer que parmi les gaz dont les spectres contiennent généralement un très-grand nombre de raies brillantes, l'hydrogène fait exception ; il présente une analogie frappante avec les métaux alcalins par son petit nombre de raies.

La coïncidence des trois raies de l'hydrogène avec trois raies du spectre solaire démontre, suivant la belle théorie de Kirchhoff, la présence de l'hydrogène dans l'atmosphère solaire, et probablement aussi dans plusieurs des étoiles dont le spectre contient la raie F.

Si jusqu'ici l'explication des raies obscures du spectre solaire a été cherchée dans la présence de métaux absorbant les rayons qu'ils ont la propriété d'émettre, on voit que l'hydrogène, parmi les gaz, fournit son contingent. Les raies principales C et F ne correspondent dès lors à aucun métal.

Sur quelques matières ulmiques dérivées de l'acétone;

par M. E. HARDY.

Un mélange de chloroforme et d'acétone en présence du sodium se décompose avec rapidité, produit une quantité de gaz considérable, et laisse un dépôt de matières brunes et incristallisables, accompagnées de sel marin.

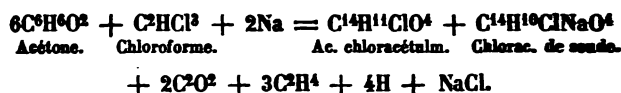
Les gaz, d'après l'analyse eudiométrique, sont composés d'hydrogène, de gaz des marais et d'oxyde de carbone.

Les matières fixes sont solubles dans l'alcool d'où elles se déposent par évaporation sous l'apparence d'une masse noire brillante. Cette

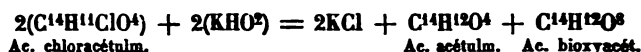
masse contient des substances, les unes solubles, les autres insolubles dans l'éther.

Les substances solubles dans l'éther sont formées, outre les produits accessoires, d'un corps brun visqueux qui se comporte comme un acide chloré. Cet acide appartient à un ordre de composés dont l'ensemble, afin de rappeler leur origine, peut être nommé *série acétulmique*; l'acide chloré devient l'acide chloracétulmique.

Les substances insolubles dans l'éther, épuisées par l'eau, donnent le chloracétulmate de soude; il reste en dernier lieu une matière soluble dans l'alcool qui présente la même composition que l'acide chloracétulmique, et en représente seulement un isomère. La réaction peut s'écrire de la manière suivante, en faisant abstraction des produits secondaires :



Acide chloracétulmique. Cet acide se présente sous deux modifications, l'une soluble dans l'alcool et l'éther, l'autre soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Cette même différence se retrouve dans les séries de leurs dérivés. Bouillis avec une solution de potasse, ces acides subissent une même transformation, et se dédoublent en acide acétulmique et bioxyacétulmique, d'après l'équation :



La dissolution contient les deux acides à l'état de sel de soude; en ajoutant de l'acide sulfurique, on les isole sous forme d'un précipité volumineux. On sépare l'acide acétulmique à l'aide de l'éther qui le dissout en se colorant en jaune, et on reprend par l'alcool l'acide bioxyacétulmique. L'évaporation des deux dissolutions donne les deux acides libres.

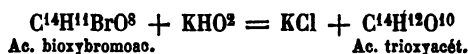
Acide acétulmique. Cet acide est une poudre brune, il donne des dérivés par substitution, en échangeant successivement 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène contre un même nombre d'équivalents de chlore, de brome ou de vapeur nitreuse.

Acide acétulmique	$\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^4$
— chloracétulmique	$\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{ClO}^4$
— bibromoacétulmique	$\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Br}^2\text{O}^4$
— chloronitroacétulmique	$\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Br}(\text{NO}^4)\text{O}^4$
— bibromonitroacétulmique	$\text{C}^{14}\text{H}^9\text{Br}^2(\text{NO}^4)\text{O}^4$
— bromobinitroacétulmique	$\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Br}(\text{NO}^4)^2\text{O}^4$

Acide bioxyacétulmique. Il se forme en même temps que l'acide acétulmique, il est monobasique, et change un équivalent d'hydrogène contre des produits de substitution.

Acide bioxyacétulmique	$C^{14}H^{10}O^8$
Bioxyacétulmate d'argent	$C^{14}H^{11}AgO^4$
— de potasse	$C^{14}H^{11}KO^4$
Acide bioxybromoacétulmique	$C^{14}H^{11}BrO^8$
Acide bioxynitroacétulmique	$C^{14}H^{11}(NO^4)O^8$

Acide trioxyacétulmique. En faisant bouillir l'acide bioxybromoacétulmique avec une dissolution de potasse, on obtient le trioxyacétulmate de potasse.



On ajoute de l'acide sulfurique, l'acide trioxyacétulmique se sépare à l'état de liberté.

Analyse chimique de quelques épanchements pleurétiques,
par M. Camille SAINTPIERRE

Analyse I. Opération par M. Courty, guérison.

Volume du liquide évacué	670 ^{cc}
Densité du sérum	1,0183
Résidu fixe	68,29
Eau	931,71

Composition pour 1,000 :

Eau	931,71
Couenne (fibrine?)	0,79
Albumine	56,93
Matières grasses	0,08
Sels, matières extractives	10,49
	1000,00

Analyse II. Opération par M. Dupré, récursive, injection iodée, nouvelle ponction un mois après. — Mort.

Volume du liquide	2,835
Densité du sérum	1,002
Résidu fixe	60,99
Eau	939,01
	1000,00

Composition pour 1000 :

Eau	939,01
Couenne	0,23
Albumine	49,95
Matières grasses	0,06
Sels	10,78
	1000,00

Analyse III. Liquide recueilli *post mortem* chez le malade précédent :

Volume du liquide	1,000
Densité	1,009
Résidu fixe	57,12
Eau	942,88

Composition pour 1000 :

Eau	942,88
Couenne	0,18
Albumine	39,60
Matières grasses	0,07
Sels	17,30
	1000,06

Cette composition ressemble beaucoup à celle du sérum du sang. On remarque une certaine constance dans la composition ; toutefois un terme est très-variable, c'est la *couenne*. Cette matière, nommée *fibrine* par les Allemands, mais dont l'identité avec la fibrine du sang n'est pas démontrée, est une matière essentiellement disposée à l'organisation et à la formation des fausses membranes. Elle nous paraît importante à doser puisque sa quantité nous a semblé dans ces analyses et dans d'autres en rapport avec un pronostic favorable. Nous signalons cette coïncidence aux chimistes et aux médecins.

Sur quelques nouvelles combinaisons du fer et sur l'atomicité de cet élément, par M. A. SCHEURER-KESTNER.

(Deuxième partie.) [1]

Dichlorotétracétate ferrique. On prépare ce sel soit en faisant réagir les proportions convenables d'hydrate ferrique, d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, soit en oxydant par l'acide azotique le chlorure ferreux dissous dans de l'acide acétique très-concentré. Ce corps cristallise

(1) Voyez la première partie, *Annales de Chimie et de Physique* [3], t. LIII.

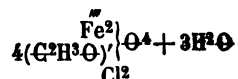
pendant le refroidissement de la liqueur qui retient du chlorure ferrique. Ce corps a donné à l'analyse les résultats qui suivent :

0,832 de matière ont produit 0,276 d'oxyde ferrique;
0,503 de matière ont produit 0,366 d'acide carbonique et 0,181 d'eau;
0,885 de matière ont produit 0,530 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	23,3	23,72
Carbone	19,8	20,37
Hydrogène	3,9	3,79
Chlore	14,7	15,00

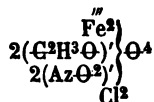
Ces résultats s'accordent avec la formule :



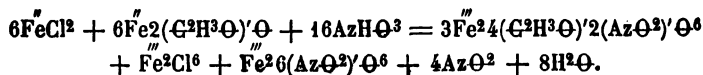
qui représente le dichlorotétracétate ferrique.

Ce corps est très-soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool ; il se décompose facilement en acide acétique qui se dégage et en dichlorotriacétate ferrique qui cristallise souvent des dissolutions ci-dessus lorsqu'elles ont été portées à l'ébullition, ou évaporées au bain-marie.

J'ai cherché à préparer un sel ferrique triacide contenant du chlore, de l'acétyle et du nitrile en oxydant par l'acide azotique un mélange de quantités équivalentes de chlorure et d'acétate ferreux afin d'obtenir le composé :



mais les liquides obtenus ont fourni trois cristallisations différentes : la première était formée de tétracétodiazotate ferrique ; la seconde, d'azotate ferrique, et la troisième, de chlorure ferrique : la réaction s'est donc faite selon l'équation :



Le dichlorotétracétate ferrique traité par l'azotate d'argent se décompose lentement ; du chlorure d'argent se dépose peu à peu et on obtient une dissolution de tétracétadiazotate ferrique qui fournit une belle cristallisation. Ce sel a donné à l'analyse les nombres suivants :

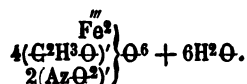
0,863 ont produit 0,238 d'oxyde ferrique ;

0,428 ont produit 0,170 d'eau et 0,262 d'acide carbonique.

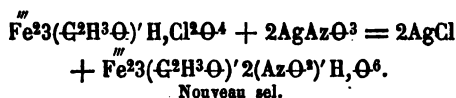
En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	19,1	19,31
Carbone	16,6	16,55
Hydrogène	4,4	4,33

Ces nombres correspondent à la formule :



Triacétodiazotate ferrique. On obtient ce sel en traitant une molécule du dichlorotriacétate ferrique par deux molécules d'azotate d'argent d'après l'équation :



La liqueur, séparée du chlorure d'argent, qui ne se forme que lentement, évaporée dans le vide, fournit ce sel en beaux cristaux rouges. A l'analyse, ces cristaux ont donné les résultats suivants :

0,426 de matière ont produit 0,200 d'acide carbonique et 0,166 d'eau ;

0,883 ont produit 0,250 d'oxyde ferrique ;

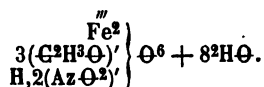
6,780 ont produit 0,510 d'oxyde ferrique ;

0,444 ont produit 19^{cc},7 d'azote à + 8°,9 et 728,7 de pression. Volume corrigé = 17^{cc},98.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	19,9	19,48
Carbone	12,7	12,56
Hydrogène	4,4	4,52
Azote	5,0	4,87

Ces nombres s'accordent avec la formule :



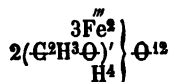
Acétate ferrique basique. Lorsqu'on laisse une dissolution neutre d'acétate ferreux exposée à l'action de l'air, la surface du liquide se couvre en peu d'instants d'une croûte brune qui augmente promptement.

ment, et au bout de quelques jours forme un dépôt ocreux au fond du vase contenant la dissolution. Ce dépôt, lavé et séché à 100°, se réduit en une poudre jaune très-volumineuse qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

1,623 de matière ont produit 1,256 d'oxyde ferrique ;

1,454 de matière ont produit 0,232 d'eau et 0,392 d'acide carbonique.

Ces nombres s'accordent avec la formule :



qui exige :

	Expérience.	Théorie.
Fer	54,1	54, 2
Carbone	7,2	7,46
Hydrogène	1,7	1,56

Le liquide séparé de ce dépôt se transforme peu à peu en acétate ferrique neutre.

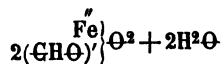
Combinaisons du fer avec l'acide formique. En traitant directement la tournure de fer par l'acide formique affaibli à une température de 100°, le fer se dissout peu à peu, et on obtient une dissolution verdâtre qui abandonne pendant le refroidissement des cristaux verts de formiate ferreux.

Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool ; ils se décomposent lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau pure et déposent un sous-sel ferrique de couleur jaune. La présence d'un excès d'acide formique empêche complètement cette décomposition ; le formiate ferreux est beaucoup plus soluble dans l'acide formique que dans l'eau pure. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats qui suivent :

1,444 de matière ont produit 0,627 d'oxyde ferrique ;

0,421 de matière ont produit 0,127 d'eau et 0,202 d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la formule :



qui exige :

	Expérience.	Théorie.
Fer	30,4	30,74
Carbone	13,0	13,18
Hydrogène	3,4	3,29

Formiate ferrique. L'hydrate ferrique récemment précipité se dissout assez facilement dans l'acide formique, contrairement à ce qui se trouve dans les ouvrages de chimie. On peut même obtenir des sels basiques solubles dans l'eau en mettant l'acide formique en présence d'un excès d'hydrate ferrique.

Le formiate ferrique est beaucoup plus stable que l'acétate; il se dépose de ses dissolutions en cristaux jaunes très-brillants, assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Le sel cristallisé, desséché à 100°, a donné à l'analyse les résultats suivants :

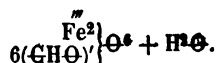
0,339 de matière ont produit 0,135 d'oxyde ferrique ;

0,482 de matière ont produit 0,314 d'acide carbonique et 0,087 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	27,9	28,0
Carbone	17,7	18,0
Hydrogène	2,0	2,0

Ces nombres conduisent à la formule :



Lorsqu'on calcine ce sel, il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'acide formique, et l'oxyde ferrique obtenu conserve la forme des cristaux.

Formiates ferriques basiques. Le formiate ferreux exposé à l'air se décompose promptement lorsqu'il ne contient pas d'acide formique en excès ; de l'oxyde ferrique se dépose et le liquide retient du formiate ferrique qui est, selon les circonstances, plus ou moins basique. Ainsi la décomposition à l'air du formiate ferreux est différente de celle de l'acétate ferreux qui se transforme partiellement en acétate basique insoluble.

Nous avons vu qu'en faisant bouillir le formiate ferreux en contact avec l'air, il se forme un précipité jaune de formiate ferrique basique. Ce corps a donné à l'analyse les nombres suivants :

0,500 de sel ont produit 0,334 d'oxyde ;

0,316 de sel ont produit 0,072 d'eau et 0,061 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	46,8	46,28
Carbone	5,2	4,66
Hydrogène	2,5	2,48

Ces nombres conduisent à la formule :



Formioazotate ferrique. Lorsqu'on oxyde par l'acide azotique une dissolution de formiate ferreux, il y a fixation de la molécule nitrile dans le composé qui se forme; en effet, la quantité d'acide azotique nécessaire dépasse celle que donne le calcul, en admettant une simple oxydation. La dissolution rouge jaunâtre ainsi obtenue, évaporée sur l'acide sulfurique ou dans le vide, produit une belle cristallisation d'un sel diacide. Un petit excès d'acide formique est favorable à la préparation de ce sel qui est plus stable en présence de l'acide formique libre. Les cristaux de ce sel sont rouges par transparence et d'un reflet jaune doré; ils se décomposent très-facilement, même à la température ordinaire, en dégageant des vapeurs nitreuses. L'eau mère, séparée de ces cristaux et évaporée, fournit du formiate ferrique neutre.

Les cristaux du sel diacide, séchés dans un courant d'air sec, ont donné à l'analyse les résultats qui suivent :

0,760 de matière ont produit 0,491 d'eau et 0,262 d'acide carbonique;

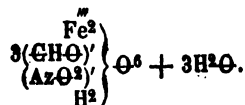
0,746 de matière ont produit 0,309 d'oxyde ferrique;

0,533 de matière ont produit 17^{cc},4 d'azote à + 8-9° et 733,6 de pression à 16°. Volume corrigé = 16^{cc},0.

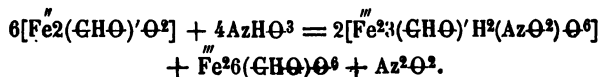
En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	28,9	28,35
Carbone	9,4	9,11
Hydrogène	2,8	2,80
Azote	3,7	3,54

Ces nombres conduisent à la formule :



Comme il s'est formé du formiate ferrique neutre en même temps que ce sel, sa génération est exprimée par l'équation suivante :



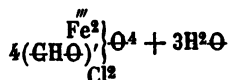
Ce sel représente donc le triformioazotate ferrique, composé analogue au triacétoazotate ferrique.

Dichloro-tétraformiate ferrique. On prépare ce sel en oxydant par l'acide azotique du chlorure ferreux cristallisé dissous dans l'acide formique; la dissolution jaune, abandonnée à elle-même, fournit une cristallisation mamelonnée d'un corps chloré de couleur rouge-jaune soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Ce sel lavé à l'alcool et desséché à l'air a donné à l'analyse les résultats suivants :

0,365 de matière ont produit 0,137 d'oxyde ferrique;

0,242 de matière ont produit 0,166 de chlorure d'argent.

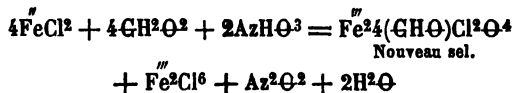
Ces nombres correspondent à la formule :



qui exige :

	Expérience.	Théorie.
Fer	26,4	26,82
Chlore	16,6	17,02

corps formé d'après l'équation :



en effet, les eaux mères séparées des cristaux du chloroformiate abandonnent une cristallisation de chlorure ferrique lorsqu'elles ont été suffisamment concentrées.

Sels ferriques triacides. En oxydant par l'acide azotique un mélange de quantités équivalentes de formiate et d'acétate ferreux on obtient un liquide rouge qui se décompose par l'ébullition, même par l'évaporation à 50° ou l'action prolongée de la lumière; évaporée sur l'acide sulfurique, la liqueur devient très-épaisse et se prend peu à peu en masse rouge, cristalline et très-déliquescente.

Le sel ainsi obtenu est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool et insoluble dans l'éther; l'ébullition en précipite de l'oxyde ferrique. Séché entre des doubles de papier, puis sur l'acide sulfurique, il a donné à l'analyse les résultats qui suivent :

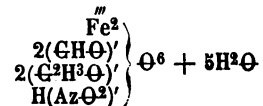
0,947 de matière ont produit 0,302 d'oxyde ferrique ;

0,692 de matière ont produit 0,248 d'eau et 0,374 d'acide carbonique.

En centièmes :

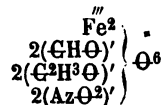
	Expérience.	Théorie.
Fer	22,3	22,9
Carbone	14,5	14,7
Hydrogène	4,0	3,9

Ces nombres conduisent à la formule :



qui représente le diformiodiacétoazotate ferrique.

Lorsqu'on pèse l'acide azotique nécessaire à la décomposition, on voit que la quantité est plus grande que ne l'indique cette formule. Le composé renfermant deux molécules de nitrile se forme d'abord :



mais ce sel, sans doute très-instable, se décompose avant que les liquides aient pu être amenés à la concentration voulue pour la cristallisation, et on voit apparaître sous la cloche des vapeurs rutilantes; si l'on pousse l'évaporation trop loin dans le vide, le sel se décompose en formant une gelée ocreuse.

Le diformiodiacétoazotate ferrique desséché sur l'acide sulfurique perd trois molécules d'eau :

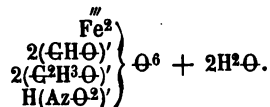
0,602 du sel desséché ont produit 0,248 d'oxyde ferrique;

0,656 du sel desséché ont produit 0,393 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	25,6	25,7
Carbone	16,3	16,5

Ces nombres correspondent à la formule :



Combinaison du fer avec le fluor. La tournure de fer se dissout lentement dans l'acide fluorhydrique ayant 1,07 de densité. Au bout de quelques jours la dissolution se trouble et abandonne une masse saline d'un vert clair. Ces cristaux composés de fluorure ferreux sont peu solubles dans l'eau, beaucoup plus solubles dans l'acide fluorhydrique, de sorte qu'ils se précipitent à mesure de la dissolution du fer dans l'acide lorsqu'on emploie ce dernier très-étendu. Ils ont donné à l'analyse les résultats qui suivent :

1,582 de matière ont produit 0,372 de fer dosé par le caméléon.

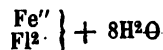
Pour doser l'eau, les cristaux ont été calcinés avec un grand excès de protoxyde de plomb.

1,233 de matière calcinée ont perdu 0,750.

Ces résultats traduits en centièmes deviennent :

	Expérience.	Théorie.
Fer	23,5	23,52
Eau	60,8	60,50
Fluor par différence	15,7	15,98

Nombres qui correspondent à la formule :



A une température élevée ce sel fond dans son eau de cristallisation, l'eau se dégage et laisse une masse saline blanche, si l'on a opéré à l'abri de l'air. Mais si l'accès de l'air n'est pas interdit, de l'acide fluorhydrique se dégage et il reste de l'oxyde ferrique mélangé à du fluorure ferrique.

Fluorure ferrique. Le fluorure ferreux additionné d'acide fluorhydrique et oxydé par l'acide azotique se transforme en fluorure ferrique; l'acide azotique ne sert que de corps oxydant. On obtient ainsi un liquide incolore qui cristallise. Les cristaux de fluorure ferrique sont incolores, peu solubles, de sorte qu'ils se déposent pendant le refroidissement de la liqueur; à l'analyse ils ont donné les résultats qui suivent :

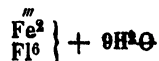
2,052 de matière ont produit 0,855 d'oxyde ferrique;

0,676 de matière calcinée avec l'oxyde de plomb, ont perdu 0,281.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Fer	28,9	28,96
Eau	41,5	41,66
Fluor par différence	29,6	29,38

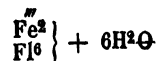
Ces nombres conduisent à la formule :



Le fluorure ferrique cristallisé perd à 100° le tiers de son eau de cristallisation.

1,717 de matière ont perdu à 100° 0,247 soit 14,2 %.

La formation du sel à 6 molécules d'eau :



exige une perte de 13,91 %.

Il n'est pas possible d'enlever au fluorure ferrique les six dernières molécules d'eau. Chauffé au-dessus de 100° il se décompose ; de l'acide fluorhydrique se dégage en même temps que l'eau.

L'hydrate ferrique se dissout dans l'acide fluorhydrique en s'échauffant. Mais il ne se forme pas de composés basiques solubles comme cela a lieu avec le chlorure ferrique ; l'hydrate ferrique est complètement insoluble dans le fluorure.

Je n'ai pas pu obtenir de sels polyacides renfermant du fluor, en oxydant le fluorure ferreux dissous dans les acides acétique, formique et chlorhydrique. Les liqueurs évaporées ont fourni d'abord une cristallisation de fluorure ferrique, sel le moins soluble, et elles contenaient, en outre, du formiate et de l'acétate ferrique neutres.

Le fluorure ferrique possède la remarquable propriété de n'être pas complètement décomposé par les alcalis.

L'ammoniaque en précipite un sous-sel de couleur jaune : traité à l'ébullition par les alcalis, ce corps leur cède un peu d'acide fluorhydrique sans en être débarrassé complètement.

Lorsqu'il a été préparé au moyen de l'ammoniaque ajouté à froid à une dissolution étendue de fluorure ferrique, en évitant un grand excès d'alcali, il est d'une composition constante.

0,853 de matière provenant d'une première préparation ont produit 0,687 d'oxyde ferrique.

0,902 de matière de la même préparation ont perdu par la calcination avec l'oxyde de plomb 0,085.

1,186 de matière provenant d'une autre préparation ont produit 0,940 d'oxyde ferrique.

1,252 de matière provenant de la même préparation ont perdu par la calcination avec l'oxyde de plomb 0,115.

En centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Fer	57,8	56,7	56,62
Eau	10,1	11,0	9,69
Fluor par différence	9,4	9,1	9,09

Ces résultats conduisent à la formule :



Ce sel se décompose lorsqu'on le chauffe ; de l'eau et de l'acide fluorhydrique se dégagent ; à la chaleur rouge il ne reste que de l'oxyde ferrique pur.

Il résulte de ces recherches qu'il existe des combinaisons du ferri-cum bien définies et cristallisées qui ne se prêtent pas à une représentation rationnelle en conservant l'ancien poids atomique du fer. La molécule de ces composés renfermant pour 112 de fer un nombre impair de radicaux d'acides, le fer peut être considéré comme hexatomique. Cette hypothèse, qui permet de donner des formules rationnelles aux composés décrits dans ce travail, est basée en outre sur la densité de vapeur du chlorure ferrique. Cependant M. H. Schiff, dans un travail récent (1), a fait remarquer qu'en admettant la notation hexatomique du ferricum ($\text{Fe}^{\text{VI}} = 112$) les formules d'un grand nombre de sels doubles, et notamment des aluns, doivent être doublées sans utilité; nous avons donc préféré conserver la notation de M. Schiff qui regarde la molécule de ferricum, dans les sels ferriques, comme composée de deux atomes triatomiques ($\text{Fe}^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{VI}}$).

Sur le dosage du thallium, notamment par le permanganate de potasse, par M. Ed. WILLM.

On éprouve des difficultés assez sérieuses chaque fois que l'on veut doser le thallium dans ses combinaisons. Tout dosage par voie de calcination est rendu à peu près impossible, à cause de la facilité avec laquelle le thallium se volatilise. J'ai notamment essayé de le doser par le sulfure en calcinant ce composé, préalablement lavé avec de l'hydrogène sulfuré, avec un excès de soufre, dans un creuset de porcelaine, mais je ne suis jamais arrivé à avoir un poids constant, le creuset perdant constamment de son poids. Le dosage par le chlorure me paraît devoir être entaché d'erreur à cause de la solubilité de ce sel, même dans l'alcool qui en entraîne toujours dans les lavages. L'iodure m'a donné de meilleurs résultats en le recueillant sur un filtre pesé d'avance, mais je crois avoir eu toujours de légères pertes; on les évite en grande partie en faisant la précipitation à froid; il faut aussi avoir soin de ramener d'abord le thallium à son degré inférieur d'oxydation par l'addition d'acide sulfureux.

J'ai pensé que la facilité avec laquelle le thallium passe d'un degré d'oxydation à un autre pourrait servir de point de départ pour un dosage volumétrique, et le permanganate de potasse paraît devoir donner de bons résultats. Lorsqu'on ajoute la solution de ce sel à une dissolution chaude de protochlorure de thallium, elle se décolore instantanément; le terme de cette réaction est très-facile à saisir, beaucoup

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LXVI [3].

plus que dans le dosage du fer. Pour être sûr de réussir, le thallium doit se trouver dans la liqueur à l'état de chlorure, ou tout au moins en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Il faut, en outre, ramener toujours le thallium à l'état de protochlorure, ce qui se fait très-rapidement à l'aide d'une solution d'acide sulfureux; on fait bouillir pour chasser l'excès de ce dernier, puis on peut procéder au dosage. Quant à ce qui est du degré de concentration des liqueurs, il faut que l'on ait environ 1/2 litre de liquide pour 1 gramme de thallium, à cause du peu de solubilité de son protochlorure. Ce permanganate de potasse doit aussi être plus étendu que pour le dosage du fer.

Le titrage du permanganate peut se faire soit à l'aide de fer pur, soit à l'aide de thallium ou d'une combinaison cristallisée et stable de ce dernier, par exemple de l'alun.

I. J'ai dissous 0^{gr},884 de thallium pur dans de l'acide sulfurique concentré, j'ai étendu la solution de 1/2 litre d'eau, ajouté quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfureux pour être sûr du degré d'oxydation du thallium; après une ébullition d'une demi-heure, pour chasser l'acide sulfureux, j'ai laissé refroidir un peu, puis j'ai ajouté le permanganate de potasse; il m'en a fallu 27^{cc},3. Pour me rendre compte du degré d'oxydation auquel passe le thallium dans cette réaction, j'ai dissous 0^{gr},371 de fer pur et j'y ai ajouté le permanganate en suivant les précautions prescrites; il m'en a fallu 21^{cc},5. En ramenant ces chiffres aux équivalents du thallium (204) et du fer, on trouve que

2,040 de thallium exigent 63 ^{cc} de permanganate;	
0,28 de fer	16 ^{cc} —

On voit que 1 équivalent de thallium exige sensiblement 4 fois plus d'oxygène que 1 de fer, et comme 1 de fer exige 1/2 d'oxygène pour passer de l'état de protoxyde à l'état de sesquioxyle, 1 de thallium s'empare de 2 d'oxygène et passe, par conséquent, de l'état de protoxyde TCO à l'état de peroxyde TIO³, ou plutôt de perchlorure TCl³.

II. 1^{gr},052 de thallium traité comme précédemment a exigé 32^{cc},4 de permanganate, ce qui, ramené à 2,04 de thallium, conduit à 62^{cc},8 (au lieu de 63^{cc} trouvés plus haut).

III. J'ai dissous 1^{gr},017 d'alun de thallium cristallisé et séché dans le vide; j'ai suivi la même marche que ci-dessus, et j'ai dû y ajouter 9^{cc},8 de permanganate de potasse. Nous aurons le poids de thallium en posant 63^{cc} : 2,040 = 9^{cc},8 : x d'où x = 0^{gr},317 de thallium, soit 31,2 0/0 au lieu de 31,9 qu'exige la formule de l'alun.

IV. 1^{er},1225 de thallium impur (contenant du charbon, du soufre et un peu de mercure) ont exigé 19^{cc},5 de permanganate dont 9^{cc},3 correspondaient à 0,28 de fer; 2,040 de thallium en auraient exigé 4 fois plus, ou 37^{cc},2. On a donc :

$$37^{\text{cc}},2 : 2,040 = 19^{\text{cc}},5 : x$$

d'où $x = 1^{\text{er}},069$, soit 95,27 $\frac{0}{0}$ de thallium.

V. 0,892 de ce même thallium ont exigé 15^{cc},5, donc :

$$37^{\text{cc}},2 : 2,040 = 15^{\text{cc}},5 : x$$

d'où $x = 0,850$, soit 95,29 $\frac{0}{0}$ de thallium.

Je crois que ces exemples suffiront pour faire voir que cette méthode, applicable dans la majorité des cas, est susceptible d'une assez grande exactitude.

Sur les dérivés ammoniacaux du perchlorure de thallium,

par M. Ed. WILLM.

Le sesquichlorure et le perchlorure de thallium donnent, comme l'a indiqué M. Lamy, un précipité brun de peroxyde de thallium TlO_3 , et, dans le cas du sesquichlorure, il reste du protoxyde de thallium en dissolution. En présence des sels ammoniacaux, notamment du chlorhydrate d'ammoniaque, l'ammoniaque ne donne point de précipité.

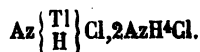
Le peroxyde de thallium se dissout à l'ébullition dans le chlorhydrate d'ammoniaque en dégageant de l'ammoniaque, et l'on obtient par la concentration de la liqueur les cristaux cubiques de sel ammoniac qui ont entraîné du perchlorure de thallium dans leur cristallisation. J'ai obtenu une fois des cristaux de sel ammoniac, contenant fort peu de thallium, longs de 2 centimètres et présentant 6 faces rhomboïdales égales; toutes ces faces sont courbes et paraissent chacune être formées de plusieurs faces très-inclinées l'une sur l'autre. Le thallium reste en grande partie dans les eaux mères et paraît cristalliser en toutes proportions avec le sel ammoniac, pourvu que celui-ci soit en excès, en sorte qu'il n'est pas possible, par cette première cristallisation, d'obtenir un composé défini; mais la solution concentrée et froide de ces cristaux donne par l'ammoniaque un précipité blanc très-lourd en partie soluble dans la liqueur et décomposable par l'ébullition; le précipité a été lavé plusieurs fois avec de l'ammoniaque concentrée pour lui enlever le sel ammoniac, puis à l'alcool concentré, puis séché dans le vide, et enfin à 100°. Ainsi purifié, ce précipité est très-stable à l'air; mais à l'état humide, même en présence de l'ammoniaque, il se décompose très-facilement en donnant de l'oxyde noir de thallium. L'eau

le décompose instantanément, en mettant un peu d'ammoniaque en liberté et de l'oxyde de thallium ; l'alcool concentré ne le décompose pas ; chauffé dans un tube fermé, il donne de l'ammoniaque, du sel ammoniac et un résidu de chlorure de thallium (probablement du sesquichlorure).

Ce précipité a été soumis à l'analyse ; j'ai d'abord déterminé par liqueur titrée la quantité d'ammoniaque mise en liberté par la potasse ; j'ai filtré l'oxyde de thallium précipité et transformé celui-ci en protoiodure de thallium ; enfin j'ai dosé le chlore dans la liqueur filtrée. Dans ma troisième analyse, j'ai dosé le thallium par le permanganate de potasse. Le précipité, dissous dans l'acide chlorhydrique, ne décolore pas ce réactif, preuve que le thallium y est au maximum de chloruration ; mais en réduisant d'abord par l'acide sulfureux et chassant l'excès de celui-ci, j'ai trouvé pour le précipité 57,3 de thallium.

	I.	II.	III.
Ammoniaque	13,53	13,68	"
Chlore	30,02	29,12	"
Thallium	56,40	57,00	57,30
	<u>99,95</u>		

(Ces trois analyses proviennent de trois précipités différents.) Ces chiffres conduisent assez exactement à la formule $\text{TlCl}^3, 3\text{AzH}^3$ qu'on peut aussi écrire :



Cette formule exige :

$$\text{AzH}^3 = 14,0 ; \text{Cl} = 29,5 ; \text{Tl} = 56,3.$$

Ce précipité, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne des cristaux cubiques ou octaédriques bien formés, et qui ont pour composition $\text{TlCl}^3, 3\text{AzH}^4\text{Cl}$.

D'après une seule analyse :	$\text{Tl} = 42,26$	$\text{Cl} = 44,01$
Théorie :	43,31	45,22

Le sel n'était probablement pas bien séché. Je poursuis l'étude d'autres composés de ce genre, mais tous paraissent se former beaucoup plus difficilement, si toutefois ils se forment.

Note sur l'acide tartrique inactif, par M. DESSAIGNES.

L'acide tartrique inactif a été produit par M. Pasteur en chauffant le tartrate de cinchonine. Je l'ai depuis préparé par l'ébullition prolongée d'une dissolution d'acide tartrique ou racémique dans l'acide

chlorhydrique. Mais ce mode de préparation est très-long et peu productif. Dans l'intention de l'améliorer, j'ai fait plusieurs essais, sans pouvoir atteindre le but pratique auquel je tendais. Ainsi, pour ne citer qu'un de ces essais, une dissolution de 100 grammes d'acide tartrique dans 25 grammes d'acide sulfurique étendu de 100 grammes d'eau, a été chauffée, à l'ébullition, environ 100 heures. J'en ai extrait, par une méthode dont je supprime la description, un peu d'acide racémique et une quantité d'acide inactif qui ne m'a pas paru excéder celle que j'aurais obtenue en employant l'acide chlorhydrique.

J'ai été alors conduit à cette idée que l'action de la chaleur était la cause principale de la transformation de l'acide tartrique. En conséquence, j'ai fait bouillir, pendant 100 heures, une dissolution saturée d'acide tartrique dans l'eau seule, et j'en ai retiré par cristallisation de l'acide racémique et de l'acide tartrique inactif, en quantité presque égale au produit d'une opération ordinaire. J'ai ensuite soumis de l'acide tartrique sans eau, et pendant 5 heures, à l'action d'une température qui a oscillé entre 170 et 180°. L'acide était fondu en un sirop épais, brun verdâtre, qui, étendu d'eau et mis à l'étuve, a reformé lentement une masse de cristaux d'acide tartrique. L'eau mère a été à demi saturée par l'ammoniaque; le bitartrate séparé en grande partie par de nombreuses cristallisations; la nouvelle eau mère précipitée par l'acétate de plomb. L'acide isolé de ce sel de plomb par l'hydrogène sulfuré a été de nouveau neutralisé à moitié par l'ammoniaque, ce qui a produit un mélange de bitartrate ordinaire et de bitartrate inactif, d'où j'ai pu extraire une petite quantité de ce dernier sel en cristaux purs et bien caractérisés.

J'ai aussi essayé l'action de la chaleur sur une solution aqueuse concentrée d'acide citrique. Après une ébullition d'environ 100 heures, il s'y était formé une très-petite quantité d'acide aconitique; il se produit en même temps un acide volatil dont l'odeur se fait sentir, même dans les dernières cristallisations. Ne l'ayant pas condensé, je n'ai pu l'étudier. Du reste, la plus grande partie de l'acide citrique reste inaltérée.

Note relative à la composition des sels désignés sous le nom de sels quadruples, par M. J. NICKLÈS.

Dans le compte rendu dont a été l'objet dans ce répertoire (mai 1863, p. 256) mon mémoire intitulé : *Sur une nouvelle classe de combinaisons chimiques*, il est dit en note, au bas de la page : « M. Carius fait remarquer que les analyses de M. Nicklès ne s'accordent point avec cette

formule compliquée et regarde les corps décrits par ce chimiste comme des mélanges. »

Cette opinion, le chimiste allemand la base sur le résumé qui a été inséré par moi dans les *Comptes rendus de l'Académie*, t. LVI, p. 388, résumé dont, on le pense bien, je n'ai pu corriger les épreuves; aussi, dans le tableau des résultats analytiques, s'est-il glissé quelques fautes d'impression qui ont été rectifiées à la page 796 de ces mêmes *Comptes-rendus*, dans ma réponse à M. Carius. Elles portent sur le plomb et sur le baryum :

Pb 46,83 au lieu de 49,83 ;

Ba 33 au lieu de 23.

Ces fautes, qui se rectifient pour ainsi dire toutes seules, sont, je le répète, à imputer au typographe et non pas à moi; je suis, fort heureusement, en mesure de le prouver : en effet, dans le mémoire imprimé le même jour dans l'*Institut* (voir ce journal du 4 mars, p. 68), mémoire dont je n'ai pas non plus corrigé les épreuves, ces fautes n'existent pas.

Cela prouve donc, il me semble, que le compositeur des comptes rendus a mis dans mon mémoire un 6 à la place d'un 9 et un 3 à la place d'un 2, et que M. Carius s'est un peu trop hâté de condamner des combinaisons qu'il ne connaissait pas.

Ce chimiste peut n'être pas de mon avis quant à la formule à donner à ces nouveaux composés; mais rien ne l'autorise à considérer ceux-ci comme des « mélanges impurs, » puisqu'ils cristallisent dans des formes parfaitement définies, même quand ils ont été obtenus dans des conditions différentes, ainsi qu'on peut le voir dans le mémoire complet inséré dans le *Journal de Pharmacie* du mois de mai, p. 354, t. XLIII.

J. NICKLÈS.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Examen de quelques nouvelles espèces minérales de Russie,
par M. R. HERMANN (1).

Planérite. L'auteur donne ce nom à un minéral trouvé par M. Planer, dans les mines de cuivre de Goumeschelsk dans l'Oural. Cette substance forme de minces couches vertes à la surface d'une roche quartzreuse cariée. Dans les parties exposées à l'air, la couleur passe au vert olive. Au microscope, la structure se montre cristalline. L'éclat est noir. La poudre est d'un blanc verdâtre. Translucide sur les bords. Dureté : 5. Densité : 2,65.

Chauffé dans un tube, il décrépité, se colore en gris et donne un eau sans action sur le papier réactif.

L'analyse a donné :

		Oxygène.
Acide phosphorique	33,94	19,02
Alumine	37,48	17,50
Oxyde de cuivre	3,72	0,75
Protoxyde de fer	3,52	0,78
Eau	20,93	18,60
	99,59	

La *Kupfferite* est une amphibole chromifère des monts Ilmen, analogue à celle des mines de graphite des monts Tunkinsk, décrits par M. de Kokscharoff.

Elle se trouve dans le granite, sous forme de prismes accolés. Leur couleur, d'un vert émeraude, devient brunâtre à l'air. Eclat vitreux. Dureté : 5,5. Densité : 3,08.

Dans le tube, elle donne des traces d'eau, mais sans changer d'aspect. Dans la pince au chalumeau, elle devient opaque et blanche, mais sans fondre. Avec le borax, elle fournit une perle verte.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 193. 1863. N° 4.

Elle renferme :

		Oxygène.	
Silice	57,46	29,85	} 14,72
Oxyde de chrome	1,21	0,38	
Oxyde de nickel	0,65	0,14	
Protoxyde de fer	6,05	1,34	
Chaux	2,94	0,83	
Magnésie	30,88	12,03	
Alcalis	Traces		
Perte au feu	0,81		
	100,00		

Kokscharowite. C'est encore une amphibole qui se rencontre dans un calcaire de la vallée de Slüdänka, près du lac Baïkal, avec le lapis-lazuli et la scapolithe.

D'un blanc sale, fortement translucide sur les bords. Fusible au chalumeau en une perle transparente. Densité : 2,97.

		Oxygène.	
Silice	45,99	23,89	} 19,69
Alumine	18,20	8,50	
Protoxyde de fer	2,40	0,53	
Chaux	12,78	3,63	
Magnésie	16,45	6,46	
Potasse	1,06	0,18	
Soude	1,53	0,39	
Perte au feu	0,60		

Bagrationite. Ce nom avait été donné par M. de Kokscharoff à une substance qui a été reconnue par lui-même comme une variété d'orthite. M. Hermann ayant reçu un minéral d'Achmatowsk, offrant la forme de la bucklandite, mais renfermant du cérium, propose de transférer à celui-ci le nom de bagrationite.

Il ne nous paraît pas bien sûr que la bagrationite de M. Hermann soit autre chose que celle de M. de Kokscharoff; dans le cas où cela serait, il y aurait encore plus d'inconvénient à donner ainsi le même nom successivement à deux substances différentes, qui peut-être n'en méritent ni l'une ni l'autre.

La nouvelle bagrationite offre la forme de la bucklandite; sa couleur est noire; sa cassure est compacte et éclatante. Faiblement translucide sur les bords. Dureté : 6,5. Densité : 3,46.

L'analyse a donné les résultats indiqués dans la colonne (I), et, en déduisant l'acide titanique et les quantités correspondantes de chaux et de silice, mélangées à l'état de sphène, les résultats indiqués sous (II).

	(I.)	(II.)	Oxygène.
Silice	39,37	38,88	20,20
Acide titanique	0,90	„ „	„ „
Alumine	20,19	20,19	9,43
Peroxyde de fer	9,82	9,82	2,94
Protoxyde de fer	3,82	3,82	0,85
Oxyde de lanthane	3,60	3,60	0,53
Protoxyde de cérium			
Oxyde de didyme			
Chaux	18,00	17,37	4,94
Magnésie	1,98	1,98	0,78
Eau	1,60	1,60	1,42
	99,28	97,26	

Sur la composition de la samarskite, par M. H. ROSE (1).

Lorsqu'on attaque par le bisulfate de potasse les minéraux niobifères et tantalifères et qu'on reprend par l'eau la masse fondue, les acides niobique et tantalique qui se séparent parfaitement à l'état insoluble retiennent d'une manière très-énergique certains corps, comme l'oxyde de fer; et d'autres, comme les acides silicique, stannique, tungstique, la zircone, la thorine, les oxydes de cérium, de lanthane ou de didyme sont précipités en même temps que les acides niobique et tantalique et sont difficiles à en séparer.

Pour ces motifs, il vaut mieux décomposer les tantalates et les niobates par la potasse, ou, ce qui est encore préférable, par le carbonate de potasse. L'attaque se fait, dans ce dernier cas, dans un creuset de platine, d'abord en chauffant simplement avec une lampe, et ensuite en élevant la température à l'aide d'une soufflerie.

M. Rose a fait faire par M. Finkener l'analyse de la samarskite en suivant ce procédé. Voici comment les séparations ont été opérées :

Après l'attaque par le carbonate de potasse, la masse fondue a été reprise par l'eau; dans la solution, l'acide hyponiobique a été précipité par l'acide sulfurique, et séparé de petites quantités d'acides tungstique et stannique.

De petites quantités de cuivre ont été précipitées par l'hydrogène sulfuré. La liqueur aqueuse ayant été sursaturée par l'ammoniaque, les bases, sauf la chaux et la magnésie, ont été précipitées soit comme oxydes, soit comme sulfures, par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce précipité a été dissous dans l'acide chlorhydrique; la liqueur saturée par l'ammoniaque a été précipitée de nouveau par le carbonate d'am-

(1) *Monatsberichte der Koeniglichen Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. Novembre 1862. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 201. 1863. N° 4.

moniaque et le sulfate d'ammoniaque. L'oxyde d'urane est resté seul dissous avec de la zircone. On n'a pu réussir à séparer ces deux substances qu'en faisant bouillir la solution sulfurique neutralisée par l'ammoniaque ; il s'est précipité de la zircone renfermant un peu d'oxyde d'urane. La plus grande partie de l'oxyde d'urane, avec un peu de zircone, est restée dissoute. En répétant plusieurs fois cette précipitation, on parvient à séparer les deux oxydes.

Après avoir dissous dans l'eau régale les oxydes et les sulfures précipités, on a neutralisé par l'ammoniaque et on a précipité par l'oxalate d'ammoniaque les oxydes d'yttrium et de cérium ; l'oxyde de fer et le protoxyde de manganèse sont restés en solution. Le précipité d'oxalate a été dissous dans l'acide sulfurique ; l'excès d'acide sulfurique a été chassé par évaporation et le résidu a été dissous dans l'eau. La solution concentrée présentait la propriété caractéristique de la thorine : elle laissait précipiter à chaud un sel cristallin qui se dissolvait par le refroidissement.

La séparation de cet oxyde d'avec les oxydes de cérium et d'une petite quantité de zircone, n'a pu être effectuée d'une manière approchée, qu'en ajoutant aux oxalates une quantité d'acide chlorhydrique précisément suffisante pour dissoudre seulement les oxalates de protoxyde de cérium et d'yttrium, et pour laisser à l'état insoluble l'oxalate de thorium, ou bien encore en traitant les oxalates par une solution d'acétate d'ammoniaque additionnée d'une petite quantité d'acide acétique, mélange dans lequel l'oxalate de thorium se dissout facilement, et les autres oxalates difficilement.

MM. Finkener et Stephens ont trouvé de la sorte dans la samarskite l'un 4,35 et l'autre 4,25 % de zircone ; le premier 6,05 % et le second 5,55 % de thorine.

La présence de la thorine n'a été signalée jusqu'ici, depuis que cette terre a été découverte par Berzelius dans la thorite, que par Kersten dans la monazite et par M. Wöhler dans le pyrochlore.

**Analyses de l'orthite de Swampscot (Massachusetts),
par M. D. M. BALCH (1).**

Dans les roches syénitiques ou porphyriques de la côte de Swampscot (Massachusetts), on trouve des petites masses amorphes d'orthite formant des veines dans le quartz et le feldspath.

Densité : 3,69 à 3,71 à + 18°. Les petites écailles sont fusibles au

(1) *Silliman's American Journal of Science* [2], T. XXIII, n° 99, p. 348. — *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 190. 1863. N° 3.

échalumeau en un verre bulleux. Avec le carbonate de soude, le minéral donne la réaction du manganèse. Il est attaquable par l'acide chlorhydrique, mais complètement inattaquable après calcination.

Séchée à 110°, la poudre a donné à l'analyse :

Silice	33,31		32,94
Alumine	14,73	Alumine	} 33,60
Protoxyde de fer	15,82	Peroxyde de fer	
Protoxyde de cérium	21,94		20,71
Oxyde d'yttrium	1,32		1,32
Chaux	7,85		7,87
Magnésie	1,25		1,47
Eau	1,49		1,49
Soude	Indét.		Indét.
	<u>97,71</u>		<u>99,40</u>

Dans la première analyse le fer a été regardé comme étant à l'état de protoxyde et dans la seconde comme étant à l'état de peroxyde. En réalité, le minéral renferme du protoxyde et du sesquioxyde de fer.

Sur la collyrite et sur un carbonate double naturel d'alumine et de chaux, par MM. J. H. et G. GLADSTONE (1).

On rencontre dans le terrain crétacé supérieur des environs de Brighton, à Hove, un minéral qui se présente en masses blanches, arrondies, friables, peu denses, quelquefois colorées par de l'oxyde de fer; c'est un hydrosilicate d'alumine $2\text{Al}^2\text{O}^3, \text{SiO}^2 + 9\text{HO}$. Il est attaqué par l'acide chlorhydrique. Voici sa composition :

Silice	14,49
Alumine	47,44
Acide carbonique	0,79
Chaux	0,89
Eau et perte	36,30
	<u>100,00</u>

La composition et les propriétés de ce minéral font voir qu'il est identique avec la collyrite, qui renferme 10HO . Quelquefois il contient beaucoup moins de silice. Certains échantillons, doués des mêmes caractères physiques, présentent une composition bien différente.

Silice	6,22	5,41
Alumine	41,04	36,32
Acide carbonique	10,91	18,15
Chaux	7,37	11,62
Eau et perte	34,46	29,16

(1) *Philosoph. Magazine* [4], T. XLIII, p. 461. — *Journal für praktische Chemie*, XXXVIII, p. 350. 1863, N° 6.

On peut admettre que ces échantillons renferment du bicarbonate de chaux ou du carbonate d'alumine et de chaux, de telle sorte qu'une partie de la silice serait remplacée par de l'acide carbonique. Si l'on considère la chaux et l'acide carbonique comme accidentels, on trouve pour ce minéral la formule $Al^3O^3, SiO^2 + 20HO$.

Ce minéral, pulvérisé, mis en suspension dans l'eau et traité par un courant d'acide carbonique, ne perd, par dissolution, que 0,8 % de carbonate de chaux, ce qui tendrait à prouver qu'il existe réellement dans le minéral un carbonate double d'alumine et de chaux, combinaison qu'on peut du reste reproduire artificiellement. Séché à 100°, ce minéral ne perd ni eau ni acide carbonique. Les auteurs l'envisagent comme formé de proportions variables de collyrite et de carbonate double de chaux et d'alumine; ils le nomment *kovite*, du nom de la localité où il se rencontre.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'azotite d'ammoniaque contenu dans l'atmosphère et sur son origine, par M. E. BOHLIG (1).

Les recherches entreprises par l'auteur l'ont conduit à admettre que l'air atmosphérique normal et les eaux pluviales ne contiennent jamais de carbonate d'ammoniaque, mais bien de l'azotite, et que ce dernier sel prend naissance chaque fois que l'azote se trouve en contact avec de l'ozone; par conséquent, chaque fois qu'il se produit une combustion.

Le réactif le plus sensible pour découvrir l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque est le bichlorure de mercure, dans la solution duquel l'addition de 1/200,000° d'ammoniaque fait encore naître un trouble sensible; avec les autres sels ammoniacaux, ce trouble ne se produit qu'après l'action de la potasse ou du carbonate de potasse. L'auteur attribue le carbonate d'ammoniaque trouvé par quelques chimistes dans les eaux pluviales à la présence du carbonate de chaux.

La réaction la plus sensible pouvant servir à la recherche des azotates et des azotites, est la coloration de l'amidon par l'iode de po-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 21. [Nouv. sér., t. XLIX.] Janvier 1868.

tassium, après addition d'acide sulfurique, et, dans le cas des azotates, d'une certaine quantité de zinc; l'auteur n'a jamais trouvé que de l'azotite, mais point d'azotate dans les eaux pluviales, car l'addition du zinc n'augmentait pas la coloration de l'amidon. L'auteur pense, contrairement à l'assertion de M. Schönbein, que l'azotite d'ammoniaque ne se forme pas par l'évaporation de l'eau, mais qu'il est seulement dissous au moment où la vapeur d'eau se condense, après avoir pris naissance sous l'influence de l'ozone et des phénomènes de combustion et de putréfaction.

Sur le dosage de l'azote dans les fontes, par M. ULGRIEN (1).

Dans le dosage de l'azote par le procédé du sulfate mercurique, il peut se produire quelquefois du gaz oxyde de carbone malgré l'emploi d'un grand excès de sulfate de mercure; on peut éviter cette cause d'erreur en plaçant, en avant du tube à combustion, une colonne de 5 à 6 centimètres de pierre-ponce imbibée de sulfate de mercure et séchée.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les sulphydrates qui correspondent à la glycérine,

par M. L. CARIUS (2).

Monosulphydrate glycérique. $\text{O}^2 \begin{Bmatrix} \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{S} \quad \text{H}^3 \end{Bmatrix}$. On chauffe au bain-marie

1 molécule de monochlorhydrine avec la solution de 2 molécules de sulphydrate sulfopotassique dans le double de leur poids d'alcool, pendant environ une heure. On ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique concentré; on sépare le chlorure de potassium par filtration et on lave ce sel avec de l'alcool. On évapore les liqueurs alcooliques à une température ne dépassant pas 50°, puis on lave le produit avec de l'eau froide et on le dessèche dans le vide. Le monosulphydrate glycérique ainsi obtenu est encore plus visqueux à la température ordinaire que la glycérine. Il est incolore lorsqu'on l'a préparé avec de la mono-

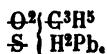
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 40. [Nouv. sér., t. XLX.] Janvier 1863. — *Répertoire de Chimie pure*, t. V, p. 132.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 221. [Nouv. série, t. XLVIII.] Novembre 1862.

chlorhydrine incolore. Il possède une odeur particulière, très-désagréable lorsqu'il est chaud. Sa densité est de 1,295 à 14°.

Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool même étendu, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans une solution aqueuse de potasse ou de sulfhydrate potassique. L'acide carbonique le précipite de sa solution dans la potasse. Avec les sels des métaux denses, il forme des précipités caséux dans lesquels un atome d'hydrogène seulement est remplacé par un atome de métal.

La combinaison cuivrique est d'un gris verdâtre; comme les autres, elle fond d'abord, puis se décompose au-dessus de 100°. Le précipité plombique est jaune-clair. Il renferme



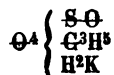
Le précipité mercurique est blanc; il fond vers 50 ou 60° et se solidifie par le refroidissement en une masse translucide de l'aspect de la porcelaine.

L'acide azotique transforme le monosulfhydrate glycérique en un acide que l'auteur appelle *glycérimonosulfureux*. Pour ne pas perdre trop de produit par la formation d'acide oxalique et d'acide sulfurique, il faut employer de l'acide à 1,2 de densité mélangé avec son volume d'eau, et cela dans la proportion de 2 molécules d'acide pour 1 de sulfhydrate. On chauffe le mélange au bain-marie; la réaction commence bientôt, et le sulfhydrate se transforme, avec dégagement de bioxyde d'azote et de vapeurs hypoazotiques, en une masse écumeuse rouge qui se dissout peu à peu. Lorsque la réaction est terminée, et que la liqueur est réduite à un petit volume, on l'étend d'eau; s'il se sépare une substance floconneuse, on chauffe de nouveau avec addition d'une petite quantité d'acide azotique. Lorsque la solution est claire, on la sature à chaud par du carbonate de plomb, on filtre, on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré, et on évapore à une douce température. L'acide obtenu, desséché dans le vide, forme une masse gommeuse, peu colorée, déliquescente. Il se colore à 100°, et ne se décompose qu'à une température beaucoup plus élevée, en répandant une forte odeur de papier et de sucre brûlés. La solution étendue n'est pas altérée par une longue ébullition.

Les sels de cet acide, obtenus en neutralisant la solution aqueuse par les carbonates, sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool concentré, et difficilement cristallisables. Ils peuvent être chauffés à 120° et au delà sans s'altérer.

Le sel de potasse constitue une masse gommeuse déliquescente, qui,

après une évaporation très-lente, présente au microscope des groupes de cristaux aciculaires renfermant :

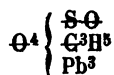


Le sel de baryte ressemble à celui de potasse.

Celui de cuivre, séché à 100°, forme une masse verte translucide et liquescente.

Le sel de plomb est facilement cristallisable; il est peu altérable à l'air et supporte, sans décomposition, une température de 120 à 130°.

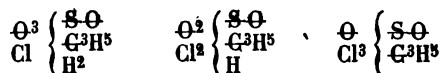
On obtient un sel basique de plomb sous forme d'un précipité blanchâtre qui devient rapidement grenu, en ajoutant du sous-acétate de plomb à un glycérimonosulfate. Ce sel renferme :



il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique et précipitable de sa solution par l'ammoniaque. Il est inaltérable à l'air, et anhydre lorsqu'il a été chauffé à 120°.

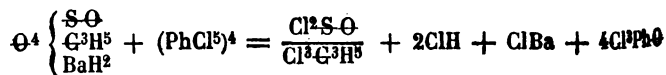
On n'a pas obtenu de sel d'argent de composition constante.

Le perchlorure de phosphore réagit à une douce chaleur sur le sel de baryte en donnant un chlorure visqueux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et que les alcalis transforment en glycérimonosulfate. C'est sans doute un mélange des trois chlorures.



Lorsqu'on emploie un excès de perchlorure, et que l'on chauffe d'abord doucement, puis jusqu'à 200° au bain d'huile, on recueille de l'oxychlorure de phosphore, du chlorure de thionyle et de la trichlorhydrine. Le résidu n'est formé que de chlorure de barium.

La réaction peut être exprimée par l'équation :



Le disulfhydrate glycérique $\Theta^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{S}_2\text{H}^3 \end{array} \right.$ s'obtient en faisant réagir 1 molécule de dichlorhydrine sur 4 molécules de sulfhydrate sulfopotasique, exactement comme pour la préparation du monosulfhydrate. On peut, sans grande perte, le séparer par l'eau de sa solution al-

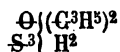
coolique. Il ressemble beaucoup au monosulfhydrate. Sa densité a été trouvée de 1,342 à 14°. Il est assez soluble dans l'alcool absolu et précipitable de sa solution par l'eau. Il est insoluble dans l'alcool, soluble dans une dissolution aqueuse de potasse ou de sulfhydrate potassique.

Lorsqu'on mélange une solution de disulfhydrate avec des solutions de sels des métaux denses, on obtient des précipités dont la composition répond à celle du disulfhydrate, dans lequel 2 atomes d'hydrogène seraient remplacés par 2 atomes de métal. Lorsque les sels métalliques employés sont les chlorures, les précipités renferment toujours du chlore qu'on enlève par des traitements successifs avec du carbonate de soude et de l'acide acétique étendu.

Ces combinaisons sont pour la plupart fusibles au-dessous de 160°, et se prennent par le refroidissement en masses cassantes insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, difficilement décomposables par l'acide chlorhydrique, facilement, au contraire, par le sulfhydrate potassique.

Comme elles ressemblent beaucoup à celle du monosulfhydrate, nous nous bornerons à les mentionner.

On n'obtient pas avec le disulfhydrate glycérique un produit d'oxydation directe analogue à celui que donne le monosulfhydrate. Le disulfhydrate paraît être transformé d'abord en un produit identique avec celui qui résulte de l'action de la chaleur sur ce même corps. Ce produit

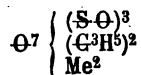


fournit en s'oxydant un acide qu'on peut appeler *pyroglycéri-trisulfureux*. Ce dernier ressemble beaucoup à l'acide glycéri-monosulfureux, et se purifie de la même manière. Ses sels, à l'exception du sel de plomb neutre, sont déliquescents, peuvent être chauffés à 150° sans altération, et sont insolubles dans l'alcool.

Le sel de plomb cristallise en aiguilles microscopiques. La solution aqueuse est précipitable par le sous-acétate de plomb.

Le sel de baryte, mélangé avec du perchlorure de phosphore et chauffé doucement, donne du chlorure de thionyle, de l'oxychlorure de phosphore et de la trichlorhydrine.

La formule générale des sels est la suivante :



L'acide pyroglycéri-trisulfureux se transforme en acide glycéri-

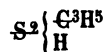
monosulfureux, avec formation d'acide sulfurique et d'acide oxalique, par évaporation au bain-marie, en présence de l'acide azotique étendu.

Le trisulfhydrate glycérique $\text{S}_3 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{H}^3 \end{smallmatrix} \right.$ se produit par l'action de la trichlorhydrine sur 6 molécules de sulfhydrate potassique. Le produit est ordinairement mélangé avec des matières plus carbonées qu'on en sépare en le dissolvant dans l'alcool absolu, et en précipitant par l'eau.

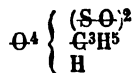
Le trisulfhydrate est incolore; son odeur est éthérée et désagréable. Sa densité est de 1,391 à 14°. Il est assez soluble dans l'alcool anhydre, et précipitable de sa solution par l'eau et par l'éther. La solution de sulfhydrate potassique en dissout très-peu.

Les combinaisons métalliques obtenues en mélangeant une solution alcoolique de trisulfhydrate avec des solutions alcooliques des sels métalliques, renferment 3 atomes de métal qui remplacent 3 atomes d'hydrogène du trisulfhydrate. Elles présentent la plus grande analogie avec les combinaisons métalliques du monosulfhydrate et du disulfhydrate.

L'oxydation du trisulfhydrate par l'acide azotique donne lieu aux mêmes observations que celle du disulfhydrate. On n'a obtenu, en fait de produit bien défini, que l'acide glycéri-monosulfureux. La chaleur transformant le trisulfhydrate en un produit de la composition :



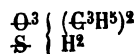
il est probable que la première action de l'acide azotique a pour résultat la production d'un acide :



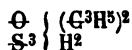
Action de la chaleur sur les sulfhydrates glycériques. Au-dessus de 100°, les sulfhydrates glycériques perdent de l'hydrogène sulfuré et de l'eau (les deux premiers au moins). Cette transformation paraît commencer déjà à une température inférieure à 100°.

Le résidu constitue une masse bulleuse presque incolore, ressemblant après le refroidissement à l'albumine desséchée, insoluble dans l'eau et dans l'éther, très-légèrement soluble dans l'alcool absolu bouillant. Ces produits ne subissent plus d'altération au-dessous de 150°.

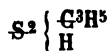
Pour le monosulfhydrate la transformation s'achève à 125°. La formule probable du résidu est



Le disulfhydrate fournit à 130° le corps :



Le trisulfhydrate n'est entièrement décomposé qu'à 140°, et le produit peut être chauffé à 160° sans altération ultérieure. La composition de ce dernier répond à la formule :



La production de ces corps se comprend facilement.

Action du brome sur la glycérine, par M. L. BARTH (1).

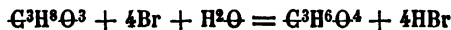
Lorsqu'on chauffe à 100°, en vase clos, 1 équivalent de glycérine avec 4 équivalents de brome et un volume d'eau 20 fois plus grand, on voit au bout de quelques heures la liqueur se décolorer. En ouvrant le vase, on constate un dégagement d'acide carbonique. On peut séparer du produit principal une petite quantité d'un liquide dense, huileux, qui n'est autre chose que du bromoforme.

On neutralise le liquide lui-même par l'oxyde d'argent; on filtre, on lave le bromure d'argent à l'eau bouillante; on traite les liqueurs filtrées par l'hydrogène sulfuré; on sépare par filtration le sulfure d'argent et on évapore. Pour isoler l'acide qui est resté en dissolution, on précipite la liqueur par du sous-acétate de plomb additionné d'ammoniaque jusqu'au premier trouble; on lave le sel de plomb; on le décompose par l'hydrogène sulfuré; on concentre la liqueur; on la sature par le carbonate de cadmium; on décolore par le charbon animal et on fait cristalliser.

Le sel de cadmium se dépose assez rapidement en mamelons cristallins, que l'on purifie par une seconde cristallisation. On met l'acide en liberté par l'hydrogène sulfuré. Il est incristallisable.

L'analyse du sel de zinc et celle du sel de chaux prouvent que l'acide obtenu est l'acide glycérique.

La réaction peut donc être exprimée par l'équation



en ne tenant pas compte des réactions secondaires par suite desquelles l'acide carbonique et le bromoforme prennent naissance.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIV, p. 341. [Nouv. sér., T. XLVIII.] Décembre 1862.

Lorsqu'on fait réagir le brome sur la glycérine privée d'eau, on obtient des produits entièrement différents.

On fait tomber du brome goutte à goutte dans une cornue, dans laquelle on chauffe la glycérine. Un réfrigérant fait refluer les vapeurs dans la cornue. On s'arrête lorsque le brome distille sans être absorbé.

Il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique accompagné de vapeurs d'acroléine.

La cornue renferme deux couches : la couche inférieure est brunnâtre ; l'autre, qui est presque incolore, ne renferme, outre l'acide bromhydrique et l'acroléine, qu'une très-petite quantité d'un produit huileux, d'une odeur douce et éthérée, qui présente les propriétés et la composition approchée de la dibromhydrine $C^3H^6Br^2O$.

La couche brunnâtre renferme pareillement de l'acroléine et de l'acide bromhydrique. Elle se décompose partiellement à la distillation.

Sur de nouveaux isomères de l'acide malique et de l'acide malique
par M. Herm. KÄRMERER (1).

On fait usage en photographie d'une liqueur renfermant du nitrate d'argent et du sucre de lait, dans laquelle on plonge des papiers imprégnés d'acide succinique, d'acide citrique ou de quelque autre substance. Après un usage prolongé, il s'est déposé dans une pareille liqueur des cristaux mamelonnés d'une combinaison argentique, ayant pour composition $C^4H^4Ag^2O^5$; ce sel est un isomère du malate d'argent. L'acide, que l'auteur nomme *isomalique*, s'obtient lorsqu'on décompose le sel d'argent par l'hydrogène sulfuré ; il est cristallisable sous forme des cristaux transparents, incolores, appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique. Il est bibasique comme l'acide malique, mais ses sels se distinguent des malates.

L'*isomalate* acide d'ammoniaque s'obtient en saturant l'acide par de l'ammoniaque ; par l'évaporation, une partie de l'ammoniaque se dégage et il reste une masse cristalline radiée, dont la composition répond à la formule $C^4H^3(AzH^4)O^5 + 2(H^2O)$.

Le sel neutre de potasse $C^4H^4K^2O^5 + H^2O$ forme des cristaux monocliniques lamelleux.

Le sel neutre de plomb est tout à fait insoluble dans l'eau et ne fond pas dans l'eau bouillante. Le sel d'argent forme un précipité blanc, d'abord floconneux, insoluble dans l'eau, mais qui, chauffé avec de l'eau, se transforme en tables hexagonales microscopiques. Ce sel est

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 321. 1863. No. .

stable à 100°, ce qui le distingue des sels d'argent des deux acides maliques connus.

Le sel d'argent, traité par de l'iodure d'éthyle, fournit l'éther



ce corps forme un liquide plus dense que l'eau qui le dissout en le décomposant. L'auteur n'a pas obtenu d'amide.

Les isomalates, traités par du perchlorure de phosphore, fournissent un chlorure isomérique avec le chlorure de fumaryle qui a été obtenu avec les malates; c'est un liquide jaunâtre, d'une odeur pénétrante et suffocante; il ne peut pas être distillé sans décomposition et l'eau le décompose peu à peu en acide chlorhydrique et acide *isomaléique*, isomérique avec les acides maléique et fumarique.

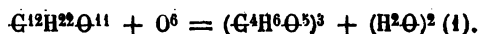
L'acide *isomaléique* forme des masses mamelonnées; il est bibasique; il est plus soluble dans l'eau que l'acide fumarique mais moins que l'acide maléique. Sa composition est représentée par la formule $C^4H^4O^4$.

Son sel de potasse est déliquescent; le sel de plomb forme un précipité amorphe floconneux; le sel d'argent est soluble dans l'eau et donne par l'ébullition un miroir métallique.

La formation de l'acide *isomaléique* pourrait être due à l'oxydation de l'acide succinique introduit peu à peu dans la liqueur :



mais, dans ce cas, il devrait être identique avec l'acide obtenu par M. Kekulé avec l'acide bromosuccinique, dont, au contraire, il diffère. Il est plus probable que l'acide *isomaléique* se forme par oxydation du sucre de lait



Sur la transformation artificielle de la glycérine en sucre,
par M. PERLS (2).

M. J. Van Deen a fait la remarque que par l'électrolyse de la glycérine, ou en faisant agir convenablement de l'acide nitrique sur ce corps, on obtient un sucre cristallisable, fermentescible, inactif sur la

(1) L'acide trouvé par M. Kaemmerer paraît être identique avec celui que M. Heintz a trouvé en faisant réagir l'acide chloracétique sur la chaux, et que M. Wurtz a obtenu, de son côté, par l'oxydation de l'alcool diéthylénique. Le nom même donné par M. Kaemmerer à son acide avait été primitivement employé par M. Wurtz pour désigner le sien, avant qu'il l'eût appelé diglycolique, comme renfermant deux fois le radical glycolyle. C. F.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 148. 1862. No 3.

lumière polarisée qu'il suppose être $C^6H^6O^6$, intermédiaire entre la glycérine $C^6H^8O^6$ et l'acide glycérique $C^6H^6O^8$. L'auteur réfute cette assertion; d'après lui, la fermentation observée par M. Van Deen serait due à de la glycérine non altérée et non point à du sucre; l'action réductrice, observée par M. Van Deen, s'observerait aussi avec le mélange d'acide nitrique et de glycérine qui sert à préparer l'acide glycérique; les cristaux obtenus par ce chimiste seraient du glycérate de chaux; en distillant le produit de l'opération, le corps possédant des propriétés réductrices distille. L'auteur pense qu'il y a eu formation d'une aldéhyde, mais il ne donne point de preuves à l'appui de son opinion.

Le rédacteur du journal, M. Werther, ajoute en note qu'il a étudié aussi l'action du courant galvanique sur la glycérine, et qu'il a observé une odeur se rapprochant de celle de l'aldéhyde et de l'acroléine; c'est à ce dernier corps qu'il attribue l'action réductrice du produit, après s'être assuré, par une expérience directe, que l'acroléine réduit la solution alcaline de cuivre. Néanmoins il n'a pas pu isoler ce corps; en saturant par la baryte, il a obtenu une masse sirupeuse donnant avec l'alcool un précipité barytique qui n'exerce plus aucune action réductrice.

Sur la transformation de l'acide mucique en acide adipique,

par M. A. CUM-BROWN (1).

L'acide mucique récemment préparé a été chauffé à 140° , pendant vingt heures, avec de l'acide iodhydrique en excès et du phosphore; en ouvrant le tube, on a remarqué un abondant dégagement d'acide carbonique. Le contenu du tube ayant été neutralisé par le carbonate de plomb, a donné, après filtration, un liquide renfermant une petite quantité d'un sel de plomb. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, a fourni un acide cristallisable fusible à 145° , volatil sans résidu, formant avec les alcalis, les terres alcalines, le plomb et le cuivre des sels solubles.

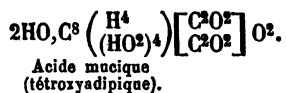
Le sel d'argent a laissé, après calcination, la quantité d'argent que doit renfermer l'adipate



L'auteur n'a d'ailleurs obtenu jusqu'ici qu'une très-faible proportion de cet acide.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXV, p. 19. [Nouv. sér., T. XLII.] Janvier 1863.

Il exprime les rapports qui existent, selon lui, entre les acides mucique et adipique par les formules suivantes, conformes aux idées de M Kolbe :

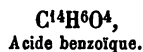
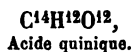


**Sur la réduction de l'acide quinique en acide benzoïque
et sur sa transformation en acide hippurique dans l'organisme,**
par M. LAUTEMANN (1).

Lorsqu'on chauffe pendant deux ou trois heures de l'acide quinique avec une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique dans des tubes scellés, à une température de 115° à 120°, de l'iode se sépare et le contenu du tube cristallise après le refroidissement de la liqueur. Aucun dégagement de gaz ne se manifeste lorsqu'on ouvre les tubes. On recueille les cristaux sur un filtre, on les lave avec de l'eau distillée, on les dissout dans l'eau et on fait bouillir la solution pour chasser l'iode qui était adhérent aux cristaux. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer de l'acide benzoïque qui affecte dans ce cas des formes particulières. Son sel de potasse cristallise en aiguilles satinées, et l'acide qu'on en sépare fond à 121°,5, et présente la composition et les propriétés de l'acide benzoïque.

La réduction de l'acide quinique en acide benzoïque peut s'effectuer aussi par l'iodure de phosphore et l'eau. On traite une solution sirupeuse de 1 équivalent d'acide quinique par 4 équivalents de PHI^3 . Par l'action d'une douce chaleur, la réaction commence et continue d'elle-même. Il se dégage des torrents d'acide iodhydrique et la matière s'échauffe jusqu'à 140°. Le résidu se prend par le refroidissement en une masse qui renferme de l'acide benzoïque.

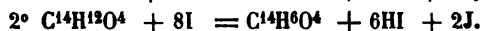
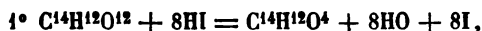
En comparant les formules de l'acide quinique et de l'acide benzoïque



on pourrait supposer que le premier acide en perdant H^6O^6 se convertit en acide $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^6$ (oxybenzoïque), et que ce dernier est réduit par l'acide iodhydrique en acide benzoïque. On peut aussi admettre, et l'auteur penche vers cette opinion, que la réaction s'accomplit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXV, p. 9. [Nouv. sér., T. XLIX.] Janvier 1863.

en deux phases qui seraient exprimées par les équations suivantes :



En traversant l'organisme, l'acide quinique est réduit à l'état d'acide benzoïque, et celui-ci est éliminé sous forme d'acide hippurique. L'auteur a établi ce fait intéressant par des expériences décisives. Ayant ingéré un soir 8 grammes de quinate de chaux, il a recueilli et analysé l'urine rendue le lendemain. Elle renfermait 2^{es},2 d'acide hippurique.

MM. Zwenger et Siebert ayant trouvé l'acide quinique dans l'herbe des myrtilles, l'auteur admet comme probable que cet acide existe aussi dans d'autres végétaux herbacés et que la proportion notable d'acide hippurique que renferme l'urine des vaches soumises au régime du vert provient de l'acide quinique ingéré avec les aliments.

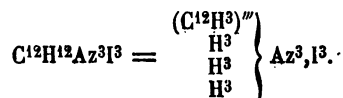
Sur la transformation de l'acide picrique par l'iodure de phosphore en iodure de picrammonium, par M. E. LAUTERMANN (1).

Lorsqu'on traite l'iodure de phosphore par une solution aqueuse saturée à chaud d'acide picrique, la masse s'échauffe jusqu'à l'ébullition. La liqueur, d'un jaune clair d'abord, finit par se colorer en brun noir. A la fin de la réaction, lorsque tout l'iodure de phosphore est détruit et qu'il commence à se dégager de l'hydrogène phosphoré, la liqueur prend de nouveau une teinte moins foncée. On la soumet alors à la distillation en y faisant passer un courant de gaz acide carbonique. Lorsqu'elle est suffisamment concentrée, elle se prend en une masse d'aiguilles brillantes faiblement colorées en jaune. Ces cristaux sont le triiodure d'un ammonium triatomique qu'on peut nommer *picrammonium*, pour indiquer son mode de dérivation de l'acide picrique. Pour que cette opération réussisse, il est nécessaire que l'iodure de phosphore renferme un grand excès de phosphore, afin que tout l'iode qui est séparé dans la réaction puisse se convertir en acide iodhydrique. Il convient d'employer un iodure de phosphore renfermant, pour 100 grammes d'iode, 20 grammes de phosphore au lieu de 11^{es},5.

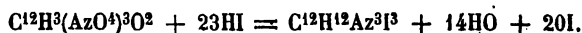
Iodure de picrammonium. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on lave les cristaux séparés de l'eau-mère avec un mélange d'alcool et d'éther; on les dissout ensuite dans l'alcool absolu et on évapore la solution fil-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 1. [Nouv. sér., t. XLIX.] Janvier 1843.

trée dans le vide. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule



L'équation suivante représente la réaction qui donne naissance à ce triiodure :



Il est à remarquer que l'iode séparé dans cette réaction, en présence de l'excès de phosphore et de l'eau, se convertit de nouveau en acide iodhydrique, qui peut réduire une nouvelle quantité d'acide picrique. Il en résulte que la quantité d'iode nécessaire pour transformer une quantité donnée d'acide picrique en iodure de picrammonium, est beaucoup moins considérable que celle indiquée par l'équation précédente (23 équivalents). On s'est assuré par l'expérience que la moitié suffit.

On ne réussit pas à faire cristalliser cet iodure en solution aqueuse. Il se dépose facilement d'une solution d'acide iodhydrique. Il est insoluble dans l'éther et est précipité par ce dernier de la solution alcoolique sous forme d'une masse résineuse.

Les combinaisons du picrammonium sont décomposées par les réactifs oxydants les moins énergiques. Le triiodure solide se décompose même lorsqu'on le conserve dans des vases bien bouchés : il se colore en brun et devient résineux.

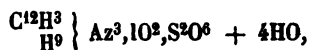
Le chlorure de platine est réduit par la solution aqueuse moyennement concentrée de l'iodure ; il se sépare du platine. Une goutte de perchlorure de fer fait naître dans la solution concentrée un magnifique précipité cristallin formé par des aiguilles qui offrent la couleur et l'éclat de l'acier bleui, et qui se dissolvent dans l'eau avec une magnifique couleur bleu de roi.

Dans une solution étendue d'iodure, une goutte de perchlorure de fer produit une coloration bleu intense. Le nitrate d'argent fait naître dans la solution aqueuse un précipité d'iodure d'argent auquel vient se mêler de l'argent réduit. La liqueur surnageante présente une belle coloration bleue.

Lorsqu'on traite l'iodure par l'acide nitrique concentré et qu'on évapore à une douce chaleur, la liqueur brunit ; à un certain degré de concentration, il se manifeste un dégagement de gaz et il se produit des cristaux bruns, qui par un traitement convenable prennent l'aspect des cristaux bleus précédemment mentionnés.

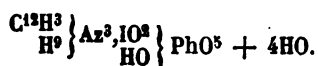
Tous les essais tentés par l'auteur pour isoler l'hydrate d'oxyde de picrammonium, ou la triamine, ont échoué jusqu'à présent, à cause de la facilité avec laquelle la base s'oxyde en se colorant.

L'auteur a analysé un sulfate de la composition



qu'il a obtenu en traitant la solution aqueuse concentrée du triiodure par l'acide sulfurique étendu et en évaporant cette solution dans le vide; ce sel cristallise en octaèdres brillants d'un jaune d'ambre et paraissant appartenir au système rhombique.

Il décrit aussi un sulfate acide $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^3 \\ \text{H}^0 \end{matrix} \left\{ \text{Az}, \text{O}^3 \right\} \begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \left\{ 2\text{S}^2\text{O}^6 \right.$ et un phosphate



Sur le biuret, par M. C. FINCKEL (1)

On sait que M. Wiedemann a obtenu le biuret en soumettant l'urée à l'action prolongée d'une température de 150°-170°.

Il se dégage dans cette circonstance de l'eau et de l'ammoniaque, tandis que de l'urée régénérée se sublime dans le col de la cornue. Le résidu est complètement soluble dans l'eau bouillante et la solution laisse déposer par le refroidissement des cristaux d'acide cyanurique et d'ammélide. L'acide cyanurique contenu dans l'eau-mère ayant été enlevé à l'aide de l'acétate de plomb basique, la liqueur, débarrassée de plomb, donne par l'évaporation des cristaux de biuret.

Ce corps se présente sous forme de mamelons. Lorsqu'on ajoute à une solution de biuret une solution de sulfate d'argent et puis de l'ammoniaque, il se forme immédiatement un précipité soluble dans un excès d'ammoniaque et qui apparaît de nouveau lorsqu'on neutralise l'excès d'ammoniaque par l'acide nitrique. Ce précipité possède la composition du cyanurate d'argent de MM. Liebig et Wœhler,

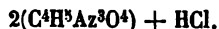


La solution d'où ce précipité s'était déposé renferme de l'urée.

Lorsqu'on dirige sur du biuret chauffé à 120° du gaz chlorhydrique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 351. [Nouv. sér., t. XLVII.] Décembre 1862.

sec, ce gaz est absorbé et il se forme une combinaison qui a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule



Le biuret se comporte donc comme une base faible. Sa combinaison avec l'acide chlorhydrique est décomposée par l'eau.

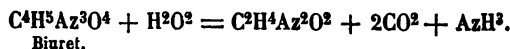
Lorsqu'on chauffe le biuret à 160 ou 170° dans un courant de gaz chlorhydrique, il se ramollit et se décompose en perdant de l'eau et de l'acide carbonique, et il reste une masse jaunâtre boursouflée, qui se dissout partiellement dans l'eau. La solution a été évaporée plusieurs fois à siccité, reprise par l'eau et finalement par l'alcool, qui a laissé un résidu de sel ammoniac. La solution alcoolique a donné par l'évaporation un résidu sirupeux qui est devenu cristallin par le refroidissement. La solution aqueuse de ce résidu a été mêlée avec du chlorure de platine et abandonnée, après filtration, dans une atmosphère sèche. Quelques jours après il s'en est séparé de gros cristaux de chlorure double de platine et de guanidine. Après avoir séparé le platine de la solution de ce composé à l'aide de l'hydrogène sulfuré, et le chlore à l'aide de l'oxyde d'argent, on a évaporé et on a obtenu des cristaux de carbonate de guanidine



Le résidu insoluble dans l'eau, dont il a été question plus haut, est formé d'acide cyanurique et de cyanurate d'urée $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^5\text{O}^8$, offrant tous les caractères que M. Kodweiss attribue à cette combinaison.

Lorsqu'on fait bouillir le biuret avec l'acide chlorhydrique concentré, il se décompose; l'acide nitrique concentré le dédouble en acide cyanurique et en nitrate d'urée; le produit final de cette décomposition est du nitrate d'ammoniaque.

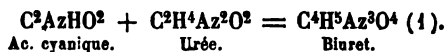
Lorsqu'on fait bouillir le biuret avec de l'eau de baryte, il se dédouble en ammoniaque, acide carbonique et en urée selon l'équation



Biuret.

D'après sa composition, on peut regarder le biuret comme du cyanate d'urée. On pouvait donc supposer que ce corps prendrait naissance par l'action de l'acide cyanique sur l'urée. En effet, lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide cyanique sur de l'urée fondue, la masse s'échauffe beaucoup, mais le produit principal de cette réaction est le cyanurate d'urée; pourtant elle donne naissance à une petite quantité de biuret.

L'auteur incline donc à l'opinion que le biuret est isomérique avec le cyanate d'urée et qu'il offre avec ce corps les mêmes relations que l'urée avec le cyanate d'ammoniaque



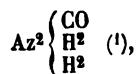
Sur l'action du brome sur la tyrosine, par M. CORUP-BESANET (2).

La tyrosine absorbe très-rapidement, à la température ordinaire, la vapeur de brome, en produisant de l'acide bromhydrique et du bromhydrate de dibromotyrosine. Ce corps est soluble dans l'eau froide, mais à chaud la dibromotyrosine se sépare de l'acide bromhydrique et se précipite, pour se dissoudre de nouveau par une ébullition prolongée; par le refroidissement de la liqueur, elle cristallise en aiguilles blanches et brillantes. Ces cristaux, séchés à l'air, renferment



Les 4 équivalents d'eau se dégagent à 120°. Dans les solutions étendues, elle cristallise en larges tables transparentes appartenant au système rhomboïdal comme les cristaux aiguillés; ces cristaux deviennent opaques à l'air. La dibromotyrosine est amère, elle est peu soluble dans

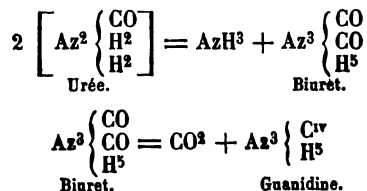
(1) Si l'urée est la carbonyl-diamine



on peut envisager le biuret comme la dicarbonyl-triamine



Cette hypothèse sur sa constitution permet d'interpréter d'une manière satisfaisante la réaction qui donne naissance au biuret et la transformation de ce corps en guanidine. Ces deux métamorphoses sont exprimées par les équations suivantes :



(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 281, Mars 1863.

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

l'alcool; les alcalis caustiques ou carbonatés et les acides la dissolvent aisément. L'acide nitrique la colore en rouge orange et la transforme peu à peu en dinitrotyrosine. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration rouge-brun. Le nitrate mercurique donne dans la solution de dibromotyrosine un précipité blanc se colorant en jaune par la chaleur.

L'amalgame de sodium la décompose facilement. L'argent métallique chauffé avec la dibromotyrosine à 160°, dans des tubes fermés, la décompose aussi en donnant du bromure d'argent et un liquide bromé ayant l'odeur de l'acide bromophénique.

Les combinaisons de la dibromotyrosine ressemblent à celles de la tyrosine, à cela près que le premier corps ne paraît pas pouvoir se combiner avec les alcalis. La bromotyrosine paraît donner deux combinaisons argentiques dont l'une forme un précipité cristallin ayant pour composition $C^{18}H^7Ag^2Br^2AzO^6 + 4aq$. Les eaux-mères de cette combinaison donnent, par l'acide nitrique, un nouveau précipité qui paraît contenir $C^{18}H^8AgBr^2AzO^6$.

Le sulfate de dibromotyrosine forme des cristaux étoilés renfermant $2(C^{18}H^9Br^2AzO^6), S^2O^6 + 2HO$.

Le bromhydrate $C^{18}H^9Br^2AzO^6, HBr$ s'obtient, comme il a été dit plus haut, en aiguilles soyeuses solubles dans l'eau et dans l'alcool et se décomposant par l'ébullition.

Le chlorhydrate $C^{18}H^9Br^2AzO^6, HCl + 3aq$ ressemble au sel précédent.

Sur la constitution de la mélampyrine, par MM. E. ERLENMEYER et J. A. WANKLYN (1).

M. Gilmer a montré que la dulcite de Laurent est identique avec la mélampyrine trouvée par M. Häufeld dans le *Mélampyrum nemorosum*, et que la formule de ce corps est $C^6H^{14}O^6$, ce qui en fait un isomère de la mannite.

Les auteurs ont soumis la mélampyrine au traitement qui leur a fourni l'iodure d'hexyle en partant de la mannite.

La mélampyrine employée était parfaitement pure de mannite et d'autres substances, ainsi qu'ils l'ont reconnu par la comparaison de la solubilité des deux substances et par l'analyse :

100 parties d'eau à 16°,5 ont dissous 2,94 parties de mélampyrine ;

100 parties d'eau à 16°,5 ont dissous 16,07 parties de mannite.

Ayant chauffé 4 grammes de mélampyrine avec 60^{cc} d'acide iodhy-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 294. 1863. N° 5.

drique bouillant à 126° dans une cornue traversée par un courant d'acide carbonique, les auteurs ont obtenu une huile qui, lavée au bisulfite de soude et distillée avec de l'eau, puis séchée à l'aide du chlorure de calcium, pesait 2 grammes et présentait la composition de l'iodure d'hexyle.

Ils ont traité une portion d'iodure à 100° par une solution alcoolique de potasse, et ont obtenu de l'hexylène; ce dernier, reconnaissable à son odeur, à son point d'ébullition (68°-70°), a donné en outre du hexamure d'hexylène.

A la suite de ce mémoire, les auteurs ont inséré une note critique dans laquelle ils mettent en doute la possibilité d'obtenir avec l'érythrite un iodure qui distille à l'état brut sans décomposition. Ils font leur opinion sur les expériences d'un chimiste qu'ils ne nomment pas, mais qui paraît avoir mal opéré, car, en suivant les indications de M. V. de Luynes et en prenant les précautions nécessaires, il avait obtenu de l'iodure de butyle (ou plutôt de l'iodhydrate de butylène) distillable seul sans décomposition.

MM. Erlenmeyer et Wanklyn annoncent qu'ils ont transformé leur iodure d'hexyle en un alcool qui diffère par son point d'ébullition de l'alcool hexylique de M. Faget. Ce dernier bout à 151°, et l'alcool, dérivé de l'iodure d'hexyle, à 136°. Celui-ci ne fournit pas, avec l'acide sulfurique, de l'acide hexylsulfurique, mais régénère un hydrocarbure qui paraît être du dihexylène (1).

**Présence de l'asparagine dans la racine de *Scorzonera hispanica*,
par M. GORUP-BESANEZ (2).**

M. Leikauf avait trouvé dans ces racines un principe cristallisable, que l'auteur a reconnu être de l'asparagine. On peut l'extraire à l'aide du dialyseur; à cet effet, on place dans cet appareil la décoction aqueuse de la racine, et après 24 heures on évapore la portion qui a traversé la membrane; on obtient ainsi les cristaux d'asparagine qu'on décolore ensuite par le noir animal. 1 kilogramme de racine fournit environ 6 grammes d'asparagine.

(1) L'iodure d'hexyle de MM. Erlenmeyer et Wanklyn paraît être, d'après cela, de l'iodhydrate d'hexylène et leur alcool présente les propriétés que doit posséder l'hydrate d'hexylène, analogue à l'hydrate d'amylène de M. Wurtz. M. de Luynes a reconnu que l'iodure qu'il a obtenu par la réduction de l'érythrite rentre également dans la même série et fournit un alcool qui est isomérique avec l'alcool butylique, et qui en diffère de la même manière que l'hydrate d'amylène diffère de l'alcool amylique. C. F.

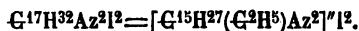
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 291. [Nouv. sér., t. XLII.] Mars 1893.

Sur la spartéine, par M. E. J. MILLS (1).

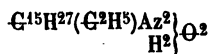
La spartéine est une base volatile, découverte par M. Stenhouse dans le *Spartium scoparium*; sa composition, d'après ce chimiste, répond à la formule $C^{15}H^{13}Az$. Gerhardt a fait voir que les analyses de M. Stenhouse s'accordent avec la formule plus acceptable $C^{16}H^{13}Az$. En doublant cette dernière formule, on voit qu'on pourrait considérer la spartéine comme un homologue $C^{16}H^{26}Az^2$ de la nicotine $C^{10}H^{14}Az^2$; mais les analyses de l'auteur ne permettent pas de l'envisager ainsi; les résultats qu'il a obtenus se sont constamment accordés avec la formule de M. Stenhouse $C^{15}H^{26}Az^2$.

Les chlorure, bromure et iodure de cette base sont incristallisables; l'oxalate ne cristallise que difficilement. Le chloroplatinate forme une poudre cristalline qui, séchée dans le vide, a donné à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule $C^{15}H^{26}Az^2, 2HCl, 2PtCl^2$. Le chloraurate de spartéine, le chlorure et l'iodure doubles de zinc et de spartéine offrent une composition analogue et cristallisent en fines aiguilles.

L'auteur a cherché à approfondir la constitution de la spartéine en étudiant l'action de l'iodure d'éthyle sur cette base. La réaction se produit à 100° dans des tubes fermés; le mélange brunit et fournit en abondance des cristaux solubles dans l'alcool et dans l'eau. Ces cristaux ont pour composition



L'auteur pense que cette formule suffit pour démontrer que la spartéine est une diamine. L'oxyde d'argent agit sur cet iodure en donnant l'oxyde



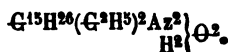
cette dernière formule a été confirmée par l'analyse du chloroplatinate.

En chauffant cette base à 100° dans des tubes fermés, avec de l'iodure d'éthyle, on obtient des cristaux d'iodhydrate de diéthyl-spartéine, souillés d'iode libre dont on peut les débarrasser par un courant d'hydrogène sulfuré. Cet iodhydrate cristallise dans l'alcool et est soluble dans l'eau. Traité par le chlorure d'argent, il se transforme en un chlorhydrate incristallisable dont la combinaison platinique est soluble de l'alcool faible et cristallisable. L'iodure a pour composition



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 7. [Nouv. sér., t. XLIX.] Janvier 1863.

L'oxyde d'argent le transforme en oxyde



L'auteur croit pouvoir conclure de ces recherches, d'une manière indubitable, que la spartéine est une diamine tertiaire $(\text{C}^{15}\text{H}^{26})^n\text{Az}^2$.

Sur le morin et sur la quercétine, par M. ELIASIEWICZ (1).

L'auteur communique provisoirement quelques-uns des résultats auxquels il est arrivé dans de nouvelles recherches sur ces deux substances, recherches qu'il a entreprises avec MM. Pfaundler et de Gilmer.

Il existe une relation entre le morin retiré du bois jaune et la quercétine. En effet, en traitant l'extrait cristallin du bois jaune en solution alcaline par l'amalgame de sodium, on obtient une quantité notable de phloroglucine $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^6$, en même temps qu'un autre corps dont l'analyse n'est pas encore terminée.

La quercétine soumise au même traitement fournit en très-petit temps toute la quantité de phloroglucine qu'elle est susceptible de donner. L'action de l'hydrogène naissant facilite beaucoup le dédoublement de la quercétine et permet de l'opérer à la température de l'ébullition; la production du produit intermédiaire dont la formation avait été signalée par l'auteur (2) est entièrement évitée. Le corps qui se forme en même temps que la phloroglucine n'est pas l'acide quercétique, mais une substance nouvelle qui paraît incolore et dont l'acide quercétique dérive probablement par une réaction secondaire. Cette substance est entièrement différente du produit décrit par M. Stenhouse sous le nom de *paracarthamine*, comme dérivé de la quercétine par l'action de l'amalgame de sodium.

Sur la paracarthamine, par M. STEIN (3).

La paracarthamine pure est jaune verdâtre, ou brunâtre, les acides la rougissent, tandis que les alcalis (et l'acétate de plomb) la colorent en vert. Si l'on épuise le liège par de l'alcool saturé de gaz acide chlorhydrique, on obtient une solution rouge qui se comporte comme celle de la paracarthamine. L'écorce rouge de *Cornus sanguinea* devient aussi

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIV, p. 358. [Nouv. sér., T. XLVIII, Décembre 1862.]

(2) *Répertoire de Chimie pure*, T. II, p. 140.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 293. 1863. N° 5. — *Répertoire de Chimie pure*, T. V, p. 109.

verte par l'action d'une solution alcoolique de potasse; ces caractères sont également ceux de la matière colorante du dahlia.

Note sur la méline et sur sa transformation en mélétine,
par M. W. STEIN (1).

Il existe un groupe de matières colorantes jaunes qui ont entre elles les mêmes rapports que ceux qui existent entre les différents sucres. MM. Zwenger et Dronke les représentent par les formules :

Méline	$C^{50}H^{32}O^{34}$
Robinine	$C^{50}H^{30}O^{32}$
Querciméline	$C^{50}H^{28}O^{30}$

L'auteur propose de donner à la robinine le nom de *robiméline*, et il pense que la substance qu'il a extraite des fleurs de *Cornus mascula* est de la robiméline et non de la méline comme il l'avait supposé. Il n'admet pas pour la méline la formule de ces chimistes; d'après de nouvelles analyses et d'après d'anciennes, ce corps contient le même nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène.

L'acide formique dédouble la méline par une simple ébullition avec l'eau, mais d'une manière plus complète et plus sûre à la température de 110°, dans des tubes scellés. En outre, avant le dédoublement, il augmente la solubilité de la méline. L'acide acétique agit de même, mais plus lentement. Le résultat de ce dédoublement, la mélétine, contient des quantités d'hydrogène et d'oxygène qui sont dans le rapport de 1:9.

Exposée à l'air, la méline s'altère en partie et donne un produit brunâtre, incristallisable, la *muciméline* (Schleimmelin), qui se forme aussi par l'action de l'acide formique, avant que celui-ci ait opéré le dédoublement de la méline. Pour parvenir à déterminer l'équivalent de la mélétine, l'auteur s'est appuyé sur le dédoublement de la méline; il l'a opéré dans des tubes scellés, par l'action de l'acide sulfurique. La moyenne des résultats obtenus montre que 100 parties de méline fournissent 47,5 de mélétine; les analyses élémentaires faites par l'auteur, jointes à ce résultat, le conduisent à admettre les formules suivantes :

Pour la méline	$C^{36}H^{24}O^{24}$
Pour la mélétine	$C^{20}H^7O^9$
—	—
Pour le second terme de dédoublement (le saccharide)	$C^{16}H^{12}O^{15}$

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 290. 1863. N° 5, et *Répertoire de Chimie pure*, T. V, p. 108.

Pour ce dernier corps, l'analyse directe donne pour le carbone 42,9 %, au lieu de 41,2, et pour l'hydrogène 7,0, au lieu de 7,3; en sorte que les rapports ci-dessus expriment assez exactement la relation qui rattache la mélétine à la méline.

Sur la gélatine végétale, par M. RITTEHAUSEN (1).

La gélatine végétale contient :

Carbone	52,49
Hydrogène	6,97
Azote	18,02
Soufre	0,85
Oxygène	21,41
Cendres	0,26
	100,00

La présence du soufre est constante d'après l'auteur.

Par l'action de la chaleur, elle fond, se boursoufle et laisse un résidu charbonneux. L'acide chlorhydrique la dissout avec une coloration bleue; l'acide azotique la gonfle et la dissout; l'eau précipite des flocons jaunes de cette solution; l'acide phosphorique la dissout incomplètement; les acides acétique et tartrique la dissolvent aisément. Elle est soluble dans les alcalis fixes, moins bien dans l'ammoniaque. La gélatine végétale humide donne avec le réactif de Millon (nitrate mercurieux) une belle coloration rouge. Par l'action de l'acide sulfurique concentré et du sucre, il se produit d'abord une coloration fugitive jaune, puis rouge, et, après une demi-heure, une belle coloration violette.

La gélatine végétale est très-peu soluble dans l'eau froide; pourtant cette solution précipite par le tannin, par le sous-acétate de plomb, le bichlorure de mercure, le sulfate de zinc et le nitrate d'argent. Elle présente avec le sulfate ferrique additionné d'ammoniaque la même réaction que la gélatine animale, c'est-à-dire elle donne un précipité orange ou brunâtre. La solution alcaline donne avec les solutions métalliques des précipités caillebotés; l'acide carbonique, les sels de chaux, l'acétate de plomb, en séparent la gélatine végétale. Les solutions acétique ou alcoolique présentent des caractères analogues. On peut obtenir cette substance en plaques minces, par l'évaporation de la solution alcoolique dans des vases plats à grande surface.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 141. 1862. N° 3. — *Voy. Répertoire de Chimie pure*. Février 1863.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 26 JUIN 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

M. BOUIS présente, de la part de M. DESSAIGNES, une note sur l'acide tartrique inactif.

M. FORDOS fait connaître une matière colorante verte extraite du bois mort de certains chênes de Fontainebleau.

M. GAL expose ses recherches relatives à l'action du brome sur le bromure d'acétyle.

M. WURTZ développe ses recherches sur l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1863.

Présidence de M. Fordos.

M. SIRAND est nommé membre non résident.

M. NICKLÈS envoie une note relative à la composition des sels désignés sous le nom de sels quadruples.

M. KOSMANN adresse une note sur la résine de gayac.

M. POUMARÈDE communique des observations sur la formation du sel dans la vallée de Mexico.

A cette occasion, M. BOUIS fait connaître la composition de l'eau salée du lac Tinsil, dans la province de Constantine.

M. FORDOS indique les caractères et les principales propriétés de la matière colorante des méduses.

La correspondance imprimée comprend :

Trois numéros de *l'Annuaire des engrais et des amendements*, par M. ROHART ;

Une brochure du même auteur intitulée : *De la propriété en matière d'invention* ;

Deux numéros du *Bulletin du laboratoire de Chimie*, de M. Ch. MÈNE ;

Une brochure intitulée : *Expériences sur la formation du sulfate de magnésie aux environs de Saint-Jean de Maurienne (Savoie)*, par MM. L. SAEMANN et A. GUYERDET.

Un volume imprimé en italien contenant *les Travaux publiés en 1862 par les chimistes italiens*, par MM. STEFANELLI et SESTINI, (offert pour la bibliothèque, par M. BERTHELOT).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches relatives à l'action du brome sur le bromure d'acétyle et étude de l'acide tribromacétique, par M. H. GIL, ancien élève de l'école polytechnique.

Préparation du bromure d'acétyle.

Le procédé qu'on suit généralement pour obtenir ce composé, consiste à faire réagir le perbromure de phosphore sur l'acide acétique cristallisable. La formule de la réaction est la suivante



On voit que sur 5 équivalents de brome, un seul est employé à la formation du corps cherché. De plus, la préparation du perbromure de phosphore est très-laborieuse et la séparation du bromure d'acétyle du bromoxyde de phosphore n'est pas toujours complète. Après diverses tentatives, je me suis arrêté au procédé suivant comme donnant d'excellents résultats.

J'introduis dans une cornue 3 équivalents d'acide acétique cristallisable et 2 équivalents de phosphore rouge; je verse ensuite par un tube effilé 6 équivalents de brome. La réaction est très-vive et la décoloration de chaque goutte de brome instantanée. Il se dégage de l'acide bromhydrique et l'on obtient en même temps du bromure d'acétyle et de l'acide phosphoreux qu'il est facile de séparer par la distillation. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :



La moitié du brome employé sert à la formation du bromure d'acétyle. Avec 240 grammes de brome, 90 grammes d'acide acétique cristallisable et 33 grammes de phosphore, j'ai obtenu 140 grammes de bromure d'acétyle bouillant à 81°.

Bromure d'acétyle monobromé.

Si l'on introduit dans un tube scellé à la lampe 6 grammes de bromure d'acétyle, pour 8 grammes de brome, et que l'on chauffe au bain-marie, la décoloration est presque instantanée, mais aussi il arrive souvent, précisément à cause de la rapidité avec laquelle s'effectue la réaction, que les tubes font explosion. Pour se mettre à l'abri de ce danger, il faut maintenir pendant quelque temps la température entre 50 et 80° et avoir soin de déboucher une ou deux fois le tube pour permettre au gaz bromhydrique de s'échapper. La réaction est terminée dans ces conditions au bout de quelques heures.

Lorsque la décoloration est complète, on verse le contenu des tubes dans une cornue et on distille; il se dégage un peu d'acide bromhydrique resté en dissolution, et la température s'élève rapidement jusqu'à 152°; la plus grande partie du liquide passe à cette température. J'ai analysé cette portion :

0,631 de substance ont fourni 0,279 d'acide carbonique et 0,068 d'eau.
0,254 — — — 0,471 de bromure d'argent.

Expérience.	
C	12,1
H	1,2
Br	79,0

Théorie.	
C	11,9
H	0,99
Br	79,2

Le bromure d'acétyle monobromé ainsi obtenu est un liquide que l'on peut obtenir incolore par l'agitation avec le mercure, mais qui redistillé prend une teinte jaunâtre. Son odeur rappelle celle du bromure d'acétyle. Il fume à l'air humide; versé dans l'eau, il tombe au fond de ce liquide et reste quelque temps sans s'y dissoudre, même par l'action de la chaleur. Lorsqu'avec le temps tout s'est dissout, on trouve dans la liqueur de l'acide bromhydrique et de l'acide monobromacétique. On peut facilement se procurer ce dernier corps cristallisé en abandonnant à l'air une certaine quantité de bromure d'acétyle monobromé. Au bout de vingt-quatre heures, on peut decanter la partie liquide et l'on obtient de beaux cristaux qui, desséchés entre des doubles de papier buvard, ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

0,4295 de substance ont donné 0,266 CO₂ et 0,079 HO.
0,312 — — — 0,423 de bromure d'argent.

Expérience.	
C	16,9
H	2,1
Br	57,7

Théorie.	
C	17,27
H	2,15
Br	57,55

Le bromure d'acétyle monobromé attaque vivement l'alcool, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme de l'éther monobromacétique bouillant à 159° et doué d'une odeur très-irritante.

Bromure d'acétyle bibromé.

Ce composé est isomère avec le bromal; il bout à 194°; on l'obtient en chauffant à 150° et dans des tubes scellés à la lampe 1 équivalent de bromure d'acétyle monobromé et 2 équivalents de brome. La réaction s'effectue lentement et n'est complète qu'au bout de plusieurs jours. Si l'on distille alors le contenu des tubes, la température s'élève rapidement à 194° et presque tout le liquide passe à cette température.

Cette portion, soumise à l'analyse, a donné les résultats suivants :

0,771 de substance ont fourni 0,240 d'acide carbonique et 0,034 d'eau.
0,302 — — 0,600 de bromure d'argent.

Expérience.		Théorie.	
C	8,2	C	8,5
H	0,4	H	8,3
Br	85,2	Br	85,4

Le bromure d'acétyle bibromé est incolore, il fume à l'air; il ne se dissout dans l'eau que lentement, même à la température de l'ébullition. La potasse l'attaque vivement. A l'air il ne donne pas de cristaux.

Traité par l'alcool, il donne naissance à une réaction des plus vives. De l'acide bromhydrique se dégage et on peut séparer de la liqueur, au moyen du carbonate de soude, un liquide dense d'une odeur aromatique et légèrement irritante. Ce liquide, lavé à l'eau et desséché sur du chlorure de calcium, bout à 194°. L'analyse lui a assigné la formule de l'éther bibromacétique.

Bromure d'acétyle tribromé.

Lorsqu'on chauffe vers 200° dans des tubes fermés, le composé précède avec du brome en excès jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique, au moment où l'on brise la pointe des tubes, on obtient le bromure d'acétyle tribromé, que l'on purifie en le distillant et en ne recueillant que ce qui passe entre 220 et 225°.

Ce corps est liquide, il fume à l'air. Il n'est attaqué par l'eau que très-difficilement. A la longue cependant il donne de l'acide bromhydrique et de beaux cristaux incolores qui ne sont autres que de l'acide tribromacétique.

L'alcool l'attaque vivement avec formation d'acide bromhydrique et d'éther tribromacétique. Ce dernier composé bout à 225° et possède une odeur très-agréable.

Acide tribromacétique.

Les cristaux obtenus en traitant par l'eau le bromure d'acétyle tribromé ou en abandonnant à l'air ce composé fondent à 135°, ils bouillent à 250°. Leur analyse a donné les résultats suivants :

1,178 de substance ont fourni 0,382 d'acide carbonique et 1,051 d'eau.
0,393 — — 0,749 de bromure d'argent.

Expérience.		Théorie.	
C	8,88	C	8,88
H	0,5	H	0,3
Br	81,0	Br	80,8

L'acide tribromacétique donne avec la potasse une réaction analogue à celle de l'acide trichloracétique. Ce dernier, par l'action des alcalis, donne du formiate de la base employée et du chloroforme; l'acide tribromacétique donne du formiate et du bromoforme.

En faisant ces expériences, il faut éviter avec soin de toucher avec les doigts toutes ces substances; elles occasionnent sur la peau des brûlures très-douloureuses provenant de leur transformation à l'air en acides énergiques.

Note sur un produit de l'action du monosulfure de potassium sur le bromure d'éthylène, par M. J. M. CRAFTS.

Dans l'intention de corriger une erreur qui se trouve dans une de mes précédentes communications, je désire communiquer à la société quelques détails sur la composition du précipité, qui se forme lorsqu'on mélange du bromure d'éthylène avec une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium. Sans avoir examiné avec soin ce précipité, qui ne possède qu'un intérêt secondaire comparativement au corps cristallisé qu'on en dérive par l'action de la chaleur, j'avais déduit sa composition d'une détermination de carbone et d'hydrogène, qui avait donné C = 33,62 et H = 5,60. Ces nombres sont dans le rapport de 6 à 1, de même que dans l'éthylène, mais la quantité pour % de chacun de ces éléments étant moindre que celle qu'exige la formule du sulfure d'éthylène

$$(C = 40,0 - H = 6,7),$$

j'ai attribué la perte à un excès de soufre, et j'ai annoncé que je regardais le corps comme un mélange de bisulfure et de monosulfure d'éthylène.

Cette supposition s'accordait suffisamment avec le mode de la formation du corps, et avec les produits de sa décomposition par la chaleur, que je connaissais alors. Mais j'ai remarqué depuis qu'il se forme pendant cette décomposition, outre le sulfure d'éthylène cristallisé et l'huile sulfurée déjà observés, une certaine quantité d'acide bromhydrique, et des analyses complètes m'ont fait voir que le précipité renferme toujours du brome, et que c'est la présence de ce brome et non pas un excès de soufre qui ont abaissé la quantité de carbone et d'hydrogène dans l'analyse que j'ai citée.

Dans des expériences exécutées depuis, j'ai fait des analyses du corps bromé provenant de préparations différentes pour voir s'il avait une composition fixe, et j'ai reconnu que les propriétés physiques restant à peu près les mêmes, il y a des variations importantes dans la quantité de brome contenue.

Les produits, dont les analyses se trouvent plus loin, ont été obtenus en traitant 3 parties de bromure d'éthylène par 2 ou 3 parties de monosulfure de potassium en dissolution alcoolique. Le précipité qui s'est formé, après avoir été bien lavé à l'eau chaude, a été desséché à une température de 60 à 70°.

Le corps, ainsi obtenu, est blanc, amorphe et très-léger. Il fond à une température voisine de 140° en passant par un état mou. Lorsqu'on le met dans un tube courbe dans un bain d'huile, et qu'on le chauffe dans un courant d'air ou d'acide carbonique, on remarque une sublimation de sulfure d'éthylène cristallisé avant que la température ait atteint 100°; mais ce n'est qu'à 150 ou 200° qu'il passe beaucoup de ce produit, et à cette température la sublimation est accompagnée d'un dégagement considérable d'acide bromhydrique. Il ne se dégage que des traces d'acide sulfhydrique lors de la décomposition du corps amorphe par la chaleur.

Le précipité est presque insoluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, mais il cède à ces dissolvants du sulfure d'éthylène cristallisé quand on le chauffe avec eux en vase clos à 150, à 160°. Des essais faits pour isoler le composé bromé en le chauffant avec le sulfure de carbone ou l'éther à une température élevée, n'ont pas réussi par suite de la facile décomposition de ce corps en présence de ces dissolvants.

Les analyses du composé bromé ont donné les nombres suivants :

	I	II	III	III	IV	
C =	36,81	34,96	34,27	—	34,20	34,49
H =	5,86	5,49	5,78	—	5,93	5,36
S =	44,94	43,98	42,93	43,05	42,03	42,12
Br =	12,56	13,76	17,49	par différence 18,00		—
	100,17	100,19	100,49			

On remarque que les nombres des analyses III et IV sont très rapprochés de ceux qu'exigent la composition centésimale d'un mélange de bromure et de sulfure d'éthylène, mais ceux de I et II s'éloignent davantage de ce rapport, de sorte qu'on n'a pas le droit, d'après ces analyses, de considérer le composé comme dérivé du bromure d'éthylène par un remplacement partiel du brome par le soufre. Le mode de décomposition par la chaleur du corps bromé, avec production d'huiles sulfurées et d'acide bromhydrique, prouve que le bromure d'éthylène n'y est pas contenu sans changement moléculaire.

Je n'ai trouvé aucune réaction de ce composé bromé pouvant fournir une conclusion nette sur sa constitution chimique; et je me suis borné à constater qu'il forme toujours le produit immédiat de la réaction du bromure d'éthylène sur le monosulfure de potassium.

Nouvelles expériences sur la résine de gayac, par H. C. KOSMANN,
à Strasbourg.

M. Hadelich, dans son travail sur la résine de gayac (*Bulletin de la Société chimique*, mai 1863, p. 271), dit qu'il n'a pas trouvé de glucoside dans cette substance, contrairement à l'assertion que j'ai émise dans une note publiée dans le *Journal de pharmacie et de chimie*; les expériences me faisaient admettre la production d'un hydrate de carbone, réducteur de la liqueur de Barreswil, par l'action scindante de l'acide sulfurique étendu, exercée durant quatre heures d'ébullition. Dans cette note je m'en référais à des expériences futures pour élucider entièrement cette question. Voici donc ce que m'a appris le nouveau travail que j'ai entrepris afin d'arriver à la vérité: 34 grammes de résine de gayac furent dissous dans l'alcool à 88°. La matière ligneuse restante fut séparée par le filtre et la teinture alcoolique évaporée à siccité, la résine pure pesait alors 28^{gr},2; elle fut bouillie avec 360 gr. d'eau et 60^{gr},50^{SO³HO} pendant 2 heures, la liqueur jaune fut filtrée et la résine brune lavée, on satura les liqueurs acides par le BaOCO², après lavage les eaux jaunes furent évaporées à siccité, le résidu était de 1^{er},50, il était gris, d'apparence grenue, de saveur un peu âcre, puis légèrement sucrée; l'eau le dissout en grande partie en donnant

une solution brune de saveur un peu âcre puis sucrée; cette liqueur brune, additionnée de liqueur capropotassique, verdit d'abord, puis brunit par l'ébullition et dépose ensuite de l'oxydure rouge de cuivre.

Dans une deuxième expérience j'ai pris 9 grammes de résine de gayac purifiée par l'alcool comme précédemment, laquelle fut soumise à une ébullition de 1 heure et demi avec 20 grammes de $\text{SO}^3, \text{H}_2\text{O}$ et 300 grammes d'eau; la résine brune résultante fut lavée, les liqueurs réunies neutralisées par le CaOCO^2 furent filtrées puis évaporées, elles laissèrent un résidu, lequel repris par un peu d'eau alcoolisée donna un peu de CaO, SO^3 *insoluble* et une solution jaune qui, évaporée, laissa un résidu pesant $0^{\text{r}},40$; celui-ci fut repris par l'eau et traité par la liqueur cupropotassique de Fehling qui y a dénoté de la manière la plus précise la présence de $0^{\text{r}},055$ de glucose.

On voit que la quantité d'un glucoside quelconque dans la résine de gayac n'est pas grande, mais que sa présence s'est cependant confirmée ainsi que me l'avait appris un travail précédent. La résine résultant de l'action de SO^3 , après lavages réitérés, s'est entièrement dissoute dans l'éther, avec un léger dépôt noir insignifiant que j'ai négligé; la solution éthérée, évaporée laisse un résidu acide au tournesol, soluble dans l'alcool et qui ne cristallise point. Ce résidu acide fut traité par une solution de NaOCO^2 concentrée bouillante; une partie y devient soluble en formant une solution brune, une autre partie se refuse entièrement à la dissolution dans ce véhicule; la partie dissoute filtrée et additionnée de SO^3 étendu, donne naissance à un précipité gris cailloteux qu'on lave sur un filtre et qu'on redissout dans l'alcool; la solution alcoolique évaporée laisse un résidu résineux, acide au tournesol, qui semble prendre la texture cristalline.

La partie insoluble dans le NaOCO^2 était une résine brune cassante, soluble à chaud dans une lessive de soude caustique, ayant pour caractère de se colorer en rouge pourpre magnifique avec un mélange de bleu par SO^3 concentré, coloration qui disparaît par l'eau. Cette résine, comme la première, est soluble dans l'alcool; la solution alcoolique évaporée donne une résine brune amorphe.

Réactions comparatives de ces deux résines dissoutes dans l'alcool.

Résine insoluble dans la soude carbonatée, soluble dans la soude caustique.	Résine soluble dans la soude carbonatée.
Hg^2OAzO^5 , précipité blanc.	Précipité gris blanc.
$\text{Fe}^2\text{O}^3(\text{SO}^3)^3$, coloration bleue indigo très-belle, passant peu après au vert.	Coloration bleue passant au vert.

FeOSO_3 , précipité gris.
 Chlorure de cobalt, précipité gris.
 HgCl , coloration bleue intense, sans précipité bien formé.

$\text{KO}, \text{HO}, (\text{CrO}_3)^2$, coloration verte très-belle, puis précipité bleu clair.
 $\text{PbO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}_3$, précipité gris.
 $(\text{PbO})^3, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}_3$, précipité gris.
 CuO, SO_3 , précipité vert bleu.
 AgO, AzO_3 , coloration bleue magnétique qui passe bientôt au vert sale.

Précipité blanc cristallin.
 Précipité gris rosé.
 Précipité gris peu coloré, jaunâtre, disparaissant par addition d'alcool.
 Coloration d'un beau vert, par addition d'eau, précipité bleu.
 Précipité gris.
 Précipité gris.
 Précipité gris.
 Précipité brun qui se redissout dans l'alcool, point de coloration bleue.

D'après ces expériences, il me paraît bien prouvé que dans la résine de gayac purifiée par l'alcool, il se trouve un corps jouant le rôle de glucoside, bien que la quantité n'en soit pas grande. A leur tour les résines provenant du traitement par SO_3 étendu pendant 2 à 4 heures de la gayacine purifiée, méritent d'être soumises à de nouvelles analyses élémentaires; c'est ce que le temps ne m'a pas permis de faire jusqu'à présent.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Note sur la double décomposition des sels dissous,
 par M. GLADSTONE (1).

Dans ces notes, M. Gladstone rapporte quelques nouvelles expériences tendant à établir, que la distribution ultime des différents éléments en solution est indépendante de l'état sous lequel ces éléments se trouvaient avant le mélange. Ainsi le sulfocyanure de potassium donne exactement la même coloration dans un mélange de nitrate de fer et de sulfate de potasse que dans un mélange de sulfate de fer et de nitrate de potasse, etc.

Dans une deuxième partie de ce travail, l'auteur développant un des points principaux des recherches de M. Marguerite sur l'affinité, établit

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 302. Août 1862.

que si un composé MR est rendu plus soluble par la présence d'un autre composé $M'R'$, l'addition soit de MR' soit de $M'R$ doit le précipiter de la solution saturée.

Enfin il termine en proposant de tirer parti, pour l'analyse quantitative de ce fait, que les différents composés d'un même corps exercent sur la rotation du plan de polarisation des influences différentes; il cite à l'appui de cette idée quelques expériences exécutées avec les sels de nicotine, les tartrates alcalins, etc.

De l'influence de la pression atmosphérique sur les phénomènes accompagnant la combustion, par M. FRANKLAND (1).

Dans un mémoire fort long dont nous ne pouvons qu'énumérer ici les conclusions, M. Frankland s'est proposé d'examiner à fond un sujet abordé déjà, mais d'une manière incomplète, par différents expérimentateurs et de rechercher l'influence de la pression atmosphérique d'une part sur la consommation de la matière combustible pendant la combustion, d'autre part sur le pouvoir éclairant. Il a conclu de ses recherches :

1° La consommation, lorsqu'il s'agit de bougies ou d'autres combustibles du même genre, n'est pas influencée d'une manière sensible par la pression.

2° Lorsqu'il s'agit de combustibles mobiles, comme des fusées, la pression exerce une action très-sensible, et l'augmentation de temps nécessaire pour la combustion complète est proportionnelle à la diminution de la pression.

3° Le pouvoir éclairant des flammes ordinaires diminue proportionnellement à la diminution de la pression atmosphérique.

4° Cette variation dans le pouvoir éclairant dépend surtout de l'accès plus ou moins facile de l'oxygène au sein de la flamme.

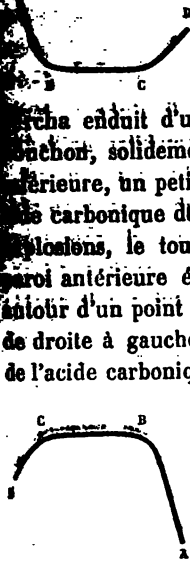
5° Au-dessous d'une certaine limite minimum, plus l'atmosphère où se produit une flamme est raréfiée et plus la combustion est parfaite.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 168. Mai 1862.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les propriétés de l'acide carbonique liquide, par M. GORE (1).

On voit que M. Gore s'est proposé dans ses recherches a été de déterminer le mode d'action de l'acide carbonique liquide et maintenu sous pression, sur diverses substances. L'appareil dont il s'est servi, sur les électricité, est un tube en verre épais, à 3 branches et disposé comme l'indique la ligne ABCD. Fermé au point A, ce tube était rempli dans la portion AB de fragments de sesquicarbonat d'ammoniaque; en AB (portion horizontale) était ajouté de l'acide sulfurique; enfin l'extrémité ouverte D était fermée hermétiquement par un bouchon de gutta-percha enduit d'une solution de paraffine dans le chloroforme. Ce bouchon, solidement maintenu par des fils, portait attaché à sa partie inférieure, un petit tube renfermant les substances sur lesquelles l'acide carbonique devait réagir. Afin de mettre l'opérateur à l'abri des explosions, le tout était enfermé dans une caisse de bois dont la paroi antérieure était formée d'une toile métallique. Le tube mobile autour d'un point fixe créé au milieu de BC était renversé doucement de droite à gauche, de manière à produire peu à peu le dégagement de l'acide carbonique, et lorsque, par une révolution complète, il était



arrivé à la position ci-contre, l'opération était terminée. Cela fait, on entourait la branche CD d'un tampon de coton imbibé d'éther, et l'acide carbonique distillant et se condensant en CD, se trouvait en contact avec la matière qui avait été déposée dans le tube situé au-dessous du bouchon.

Le nombre des tubes qui font explosion, en opérant ainsi, n'est pas supérieur au tiers de la quantité employée.

En faisant traverser le bouchon de gutta-percha par des fils métalliques, M. Gore a pu soumettre l'acide carbonique à l'action de l'électricité. Il a reconnu ainsi que ce corps était essentiellement isolant, qu'il arrêtait le courant d'une batterie de 40 éléments de Smee, et que l'étincelle de la machine de Rhumkorff avait peine à jaillir entre deux électrodes qui s'y trouvaient plongées.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 103. Mai 1862.

Pour étudier l'action de l'acide carbonique liquide sur diverses substances, M. Gore a prolongé le contact pendant des semaines et même des mois. Il a reconnu ainsi que l'acide carbonique était un corps essentiellement inactif. En effet, les corps suivants y restent sans s'altérer et sans se dissoudre : charbon de bois, acide phosphorique, phosphure d'hydrogène solide, soufre ordinaire, selenium, sulfure de phosphore, phosphure de sodium, chlorure de sodium fondu, phosphure de calcium, chlorure de calcium anhydre, aluminium métallique, silice, fluorure de silicium et de potassium, acide arsenique, protochlorure de mercure, azotate d'argent, cyanure de mercure, acides oxalique, benzoïque, succinique, gallique, pyrogallique, tannique, stéarique, paraffine, gomme, copal, spermacéti, indigo, pyroxiline, extrait sec de tournesol, etc.

Les corps suivants s'y dissolvent en quantités plus ou moins considérables : acide borique anhydre, phosphore blanc, iode, iodure de phosphore, iodure de soufre, acide chlorhydrique anhydre, perchlorure de phosphore, bromures d'arsenic et d'antimoine, goudron, naphthaline, résine, camphre (dissolution rapide), gomme-gutte, etc.

Les sulfates de fer et de cuivre s'y deshydratent rapidement, la gutta-percha et le caoutchouc y abandonnent leur matière colorante, et enfin les métaux alcalins, potassium et sodium qui seuls semblent avoir une action chimique, s'y recouvrent d'une couche d'alcali caustique.

Sur la capacité de saturation de l'acide arsénieux,
par M. CH. L. BLOXAM (1).

L'acide arsénieux est considéré généralement comme bibasique ; cependant on connaît des arsenites monobasiques fournis par l'ammoniaque, la potasse, la baryte, la chaux (Pasteur, de Luynes, Simon, Filhol), des arsenites tribasiques de chaux et de zinc (Simon, Filhol) et enfin des arsenites sesquibasiques d'argent, de nickel et de cobalt (A. Girard). En présence de cette grande variété de constitution de corps qui, pour la plupart sont insolubles, et dénués de formes cristallines, M. Bloxam a voulu reprendre l'étude de la capacité de saturation de l'acide arsénieux. Il a pris pour point de départ de ses recherches les arsénites alcalins. En faisant agir, soit au sein de l'eau, soit à sec, l'acide arsénieux sur les alcalis et les carbonates alcalins, et laissant en excès, tantôt la base, tantôt l'acide, il a pu obtenir un grand nombre d'arsénites de potasse et de soude ; on compte, en effet,

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 281. Juillet 1862.

pour chacune de ces bases, un arsénite acide $\text{MO}, 2\text{AsO}_3$, un arsénite monobasique MO, AsO_3 , un arsénite bibasique $2\text{MO}, \text{AsO}_3$, et enfin un sesquiarsénite $2\text{MO}, 3\text{AsO}_3$; mais lorsqu'on fait réagir un arsénite alcalin soluble sur une solution métallique, les précipités qui se forment alors se rapportent le plus souvent à la formule $3\text{MO}, \text{AsO}_3$, une portion de la base étant quelquefois remplacée par de l'eau de constitution.

Les recherches de M. Bloxam ne conduisent pas à des résultats assez nets pour qu'on puisse considérer comme résolue la question de la capacité de saturation de l'acide arsénieux; cependant l'auteur incline à considérer l'acide comme tribasique; il le compare à l'acide phosphoreux pour lequel il n'adopte pas la notation proposée par M. Wurtz, et qu'il rapporte au type tribasique. Il s'appuie surtout, pour soutenir sa thèse, sur ce fait que l'acide borique qui est tribasique peut être, dans les tartrates connus sous le nom d'émétiques, remplacé par l'acide arsénieux.

Recherche de l'acide azotique au moyen de la brucine,
par M. B. KERSTING (1).

On réussit très-bien à démontrer la présence de l'acide azotique dans les eaux potables au moyen de la brucine en opérant de la manière suivante :

On dissout de la brucine dans 1000 parties d'eau. On verse 1 centimètre cube de cette solution dans un verre à pied; on y ajoute 1 centimètre cube d'eau, dans laquelle on cherche l'acide azotique, et on laisse couler, avec précaution, 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré le long des parois, de manière que l'acide forme une couche au fond du verre. A la surface de la couche d'acide apparaît, lorsqu'il existe de l'acide azotique dans la liqueur, une zone de couleur rose; cette zone jaunit à sa surface inférieure, mais reste ensuite pendant des heures sans changer. En agitant avec précaution, on peut faire reparaitre la couleur rose au-dessus de la zone jaune.

1 centimètre cube d'eau, renfermant 1 dix-millième d'acide azotique, donne très-nettement cette réaction, qui est encore sensible pour une teneur en acide azotique dix fois moindre.

L'acide sulfurique, la brucine et l'eau employés d'abord renfermaient tous trois de l'acide azotique. Il a fallu les purifier, en distillant l'eau sur de la potasse, en lavant la brucine avec de l'eau ainsi distillée et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXV, p. 254. [Nouv. sér., T. XLIX.]
Février 1863.

on distillant l'acide sulfurique après addition de 5 % environ de chromate d'ammoniaque, dans des vases en verre et on recueillant les $\frac{3}{4}$ de l'acide.

Sur la forme cristalline du dichromate d'ammoniaque.

par M. C. RAMMELSBERG (1).

Les résultats des mesures de M. Rammelsberg s'accordent avec ceux publiés par MM. Brooke, Wein et Schaben. Cependant M. Wein (2) a distingué deux chromates d'ammoniaque appartenant tous deux au type du prisme oblique symétrique. D'après l'auteur, ces deux sels sont identiques, les cristaux sont seulement développés d'une manière différente.

Les cristaux présentent les faces :

$$d^{1/2}, b^{1/2}, d^3, b^3, m, o^1, a^1, a^2, h^1, p.$$

Les angles principaux sont les suivants :

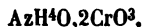
$d^{1/2}$ sur $d^{1/2}$	98°, 15'	p sur o^1	123°, 24'
$b^{1/2}$ sur $b^{1/2}$	95°, 30'	$d^{1/2}$ sur h^1	130°, 22'
$b^{1/2}$ sur $d^{1/2}$	135°, 50'	$b^{1/2}$ sur h^1	132°, 24'
m sur p	119 à 120	$b^{1/2}$ sur p	109°, 52'

Les rapports des axes qu'on en déduit sont :

$$a : b : c :: 1,0271 : 1 : 1,7665.$$

L'angle des axes vertical et oblique est de 86° 18'.

Le sel a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule



La forme appartient à un type cristallin différent de celui du dichromate de potasse, qui d'après M. Schaben appartient au système prisme oblique dissymétrique. Néanmoins, il y a isomorphisme entre les deux sels, ou plutôt il y a entre eux une relation analogue à celle que présentent l'orthose avec les feldspaths doublement obliques pyroxène avec la rhodonite et la babingtonite (3). En plaçant les cristaux convenablement, on s'assure que leurs angles sont très-voisins.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXXVIII, p. 159. 1862.

(2) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. III.

(3) C'est ce que M. Des Cloizeaux a appelé pseudomorphisme. Voir *Bull. de la Société chimique*, t. v, p. 290 (1863). C. F.

Sur l'absorption de l'acide carbonique par les solutions de phosphate neutre de soude,

par MM. R. HEIDENHAIN et Lothar MEYER (1).

Les auteurs ont repris l'étude d'une question qui a déjà occupé plusieurs chimistes, en dernier lieu M. Fernet (2), savoir : l'absorption de l'acide carbonique par les solutions de phosphate de soude.

D'après M. Fernet, cette absorption se produit, quelle que soit la pression, de telle façon qu'une molécule de phosphate de soude (PhO^5 , 2NaO , HO) fixe deux molécules d'acide carbonique. La solution absorbe en outre une certaine quantité d'acide carbonique variable avec la pression, exactement de la même manière que l'eau pure, mais avec un coefficient d'absorption un peu moindre que celui déterminé pour l'eau par M. Bunsen.

Les résultats obtenus par les auteurs ne s'accordent pas avec ceux qui ont conduit M. Fernet aux conclusions que nous venons de résumer. Leurs expériences ont été exécutées au moyen de l'absorptiomètre de M. Bunsen, modifié par M. Lothar Meyer pour ses recherches sur les gaz du sang (3).

Les auteurs arrivent à cette conclusion, que, pour une même température et une même concentration de la liqueur, la quantité A d'acide carbonique absorbée par un volume h de la liqueur, sous une pression P, est bien une fonction linéaire de la pression $A = (K + aP)h$.

A est le coefficient d'absorption, K le volume d'acide carbonique mesuré sous l'unité de pression.

Mais ces deux quantités varient avec la température et la concentration de la solution. Elles augmentent toutes deux avec la concentration et diminuent lorsque la température s'élève.

Pour les solutions qui renferment moins de 0,4 pour 100 de phosphate (Na^2HPO^4), la quantité d'acide carbonique absorbée à la température moyenne, indépendamment de la pression, est celle qui serait nécessaire pour former du bicarbonate de soude avec la moitié de la soude du phosphate.

Lorsque la concentration croît, le coefficient croît aussi, mais plus lentement que la teneur de la solution en phosphate, de telle sorte

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Supplémentband, II, p. 157. 1882.

(2) *Du rôle des principaux éléments du sang dans l'absorption ou le dégagement des gaz de la respiration*. Thèse, Paris, 1858. (Voyez aussi rapport de M. Balard, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 206.)

(3) Thèse. Wurzburg, 1857.

qu'à la température de 12 à 15°, une liqueur renfermant environ 9 % de sel cristallisé, n'absorbe plus que 1/3 de la quantité d'acide carbonique nécessaire pour former du bicarbonate, et à 33° avec 17 % de sel, seulement 1/5 de cette quantité.

En même temps le coefficient d'absorption proprement dit s'élève depuis une valeur ne différant pas sensiblement de celle qu'il possède pour l'eau pure jusqu'au double de cette valeur.

De l'action du carbonate d'ammoniaque sur les sels de magnésie,
par M. Edward DIVERS (1).

Les traités de chimie et surtout d'analyse établissent que le carbonate d'ammoniaque ne précipite qu'incomplètement les sels de magnésie, et qu'en présence d'un excès de sels ammoniacaux, la précipitation est nulle. C'est là, d'après M. Divers, une erreur complète. En effet, si l'on mêle des solutions étendues de sel de magnésie, de sel ammoniac et de carbonate d'ammoniaque, la liqueur, claire il est vrai dans les premiers instants, laisse déposer au bout de dix minutes environ un précipité cristallin qui répond à la formule



Ce sel est assez soluble dans l'eau, mais très-peu soluble dans les solutions de chlorhydrate et de sulfate d'ammoniaque, et presque absolument insoluble dans les solutions de carbonate d'ammoniaque.

La formation de ce sel double est importante au point de vue de l'analyse, et déjà M. Rose, dans son *Traité complet de Chimie analytique*, tome II, p. 46, avait insisté sur la nécessité d'opérer la précipitation de la magnésie par les phosphates, en présence d'un excès d'ammoniaque caustique, et non de carbonate d'ammoniaque, car, si l'on opérât ainsi, il y aurait toujours une petite quantité de carbonate double précipitée avec le phosphate ammoniaco-magnésien.

Action de la soude sur la cryolithe et action de la vapeur d'eau au rouge, par M. L. SCHUCH (2).

La cryolithe finement pulvérisée, se dissout dans la soude étendue et chaude; l'acide carbonique en précipite une substance qui a la composition de la cryolite.

(1) *Journal of the Chemical Society*, T. XV, p. 196. Mai 1862.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXVI, p. 108. [Nouv. série, T. L.] Avril 1863.

Chauffée avec une lessive concentrée de soude, la cryolite donne une dissolution d'alumine et du fluorure de sodium presque insoluble dans un excès de soude. Il est bon d'opérer dans un vase de platine ou de fer. Pour retirer le fluorure de sodium, on décante et on dissout le dépôt dans de l'eau bouillante pour séparer la cryolite non attaquée. Le fluorure de sodium se dépose en croûtes salines par l'évaporation; si celle-ci s'est faite lentement, le fluorure cristallise en cubes; en présence du carbonate de soude il cristallise en octaèdres. Ce sel n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid; il exige 25 parties d'eau pour se dissoudre. On arrive à le débarrasser de l'alumine qu'il peut contenir en ajoutant un peu de silicate de soude et en précipitant l'excès de silice par l'acide carbonique.

Lorsqu'on fait arriver de la vapeur d'eau sur la cryolite pulvérisée, chauffée au blanc dans un creuset de platine, on entraîne tout le fluor et le fluorure de sodium, et il reste de l'alumine pure sous forme d'une masse blanche qui se divise en petits cristaux hexaédriques brillants. Le fluorure d'aluminium pur et cristallisé par sublimation se comporte de même en conservant sa forme cristalline.

Sur quelques hydrates de sesquioxyde de cobalt,
par M. C. D. BRAUN (1).

M. Winkelblech (2) et M. Hess (3) ont fait connaître deux hydrates de sesquioxyde de cobalt auxquels ils ont attribué les formules :



L'auteur ayant précipité par le carbonate de soude une solution d'azotate de cobalt, ayant fait passer pendant longtemps dans le mélange un courant de chlore, a obtenu le sesquioxyde de cobalt sous forme d'une poudre noire qui renferme d'ordinaire encore une petite quantité de chlore. Le chlore a été enlevé par l'ébullition avec de la soude caustique. Le sesquioxyde, soigneusement lavé à l'eau et séché à l'air, se présente en masses noires assez dures à cassure conchoïde; en poudre, il est brun. Il renferme alors $\text{Co}^2\text{O}^3, 5\text{HO}$.

Maintenu longtemps à 100°, il perd 3HO et se transforme en hydrate $\text{Co}^2\text{O}^3, 2\text{HO}$.

L'hydrate, précipité, séché sur l'acide sulfurique pendant 15 jours,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 197. [Nouv. série, t. XLIX.] Février 1863.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XIII, p. 253.

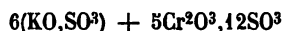
(3) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XXVI, p. 545.

renfermait $\text{Co}^2\text{O}^3, 3\text{HO}$. Au bout d'un mois, sa composition répondait à la formule $2\text{Co}^2\text{O}^3, 5\text{HO}$.

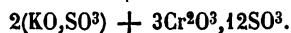
Sur les changements de couleur des solutions de sels de sesquioxyde de chrome, par M. SIEWERT (1).

Berzelius attribuait les différentes couleurs des sels de sesquioxyde de chrome à l'existence de deux modifications allotropiques de cet oxyde; M. Schrötter les attribuait à des variations dans la proportion d'eau contenue dans ces sels; d'autres chimistes enfin, à une teneur plus ou moins grande en acide.

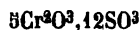
Des cristaux d'alun de chrome arrosés d'alcool restent inaltérés; si l'on ajoute de l'alcool absolu à des solutions plus ou moins concentrées d'alun de chrome, il se forme un précipité violet d'alun inaltéré; mais après quelque temps celui-ci se modifie et devient bleu verdâtre. La dissolution d'alun de chrome modifiée par la chaleur et traitée par l'alcool se dédouble; on obtient un précipité vert dont la composition s'exprime par



et il reste en dissolution un sel



Le sulfate bleu de chrome n'est pas décomposé par l'alcool bouillant, en sorte qu'on ne peut attribuer le passage du bleu au vert à la soustraction d'une certaine quantité d'eau; mais en ajoutant à une solution concentrée de ce sel de l'alcool absolu et chauffant jusqu'à redissolution du précipité, l'éther précipite alors de cette dissolution une combinaison basique

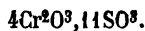


qu'il est plus naturel de représenter par



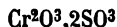
La liqueur retient de l'acide sulfurique, probablement à l'état d'acide sulfovinyque, car la baryte ne le précipite pas.

Le sulfate neutre de chrome mis en digestion, à froid, pendant plusieurs jours avec de l'hydrate de sesquioxyde de chrome, devient vert et a alors pour composition



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXVI, p. 86. [Nouv. sér., T. L.] Avril 1863.

L'acide sulfurique, mis en digestion avec le même hydrate, donne, au contraire, un produit beaucoup plus basique



insoluble dans l'alcool, et un autre insoluble, plus rapproché de la constitution du sulfate neutre.

En résumé, les modifications bleues et vertes des sels de chrome sont dues, d'après l'auteur, à divers degrés de basicité. Cette manière de voir est d'accord avec les expériences de M. Lœwel qui a montré que la modification verte redevenait bleue sous l'influence de l'acide azotique.

Le sulfate neutre de chrome contient d'après l'auteur 18 équivalents d'eau lorsqu'il est précipité par l'alcool, et il en perd 6 par l'exposition au soleil. M. Schrötter a décrit ce sel comme renfermant 15HO.

L'auteur a refait les analyses de M. Traube relatives au sulfate de chrome anhydre ($\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3$ suivant Schrötter); il a trouvé comme M. Traube pour la composition de ce sel, $2(\text{Cr}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^3), \text{HO}, \text{SO}^3$.

Sur quelques molybdates et tungstates cristallisés, et sur le remplacement mutuel de l'acide chromique et de l'acide molybdique dans les cristaux, par M. H. SCHULTZE (1).

On obtient les molybdates anhydres en fondant les chlorures correspondants avec du molybdate de soude en présence de chlorure de sodium pour faciliter la cristallisation du molybdate; c'est ainsi que l'auteur a préparé les molybdates de chaux, de baryte, de strontiane et de zinc cristallisés dans le système tétragonal, et ceux de cadmium, de cobalt, de nickel, de fer et de manganèse affectant les formes rhombiques des tungstates; ils appartiennent donc comme ces derniers à deux systèmes cristallins différents, mais leur tendance à cristalliser est plus faible. Tous les molybdates ont pour composition MO, MoO^3 . L'auteur a en outre obtenu un molybdate double de fer et de manganèse.

Quant au molybdate de plomb, s'il est obtenu en l'absence complète d'acide phosphorique, il est tout à fait blanc; mais il est jaune lorsqu'il renferme des traces d'acide phosphorique, et il ressemble au molybdate naturel.

L'auteur a cherché si des chromates et des molybdates de formes différentes peuvent cristalliser ensemble et il a obtenu des sels homogènes en fondant ensemble des proportions variables de chromate de po-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXVI, p. 49, [Nouv. sér., T. I.] Avril 1863.

tasse, de molybdate de soude, de chlorure de plomb et de chlorure de sodium. Ces sels, suivant leur composition, étaient cristallisés avec la forme du chromate ou avec celle du molybdate de plomb. Voici du reste ces résultats, en y joignant les proportions d'acide molybdique et d'acide chromique :

	Système tétragonal.			Système monoclinique.	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{PbO}, \text{MoO}_3 \\ \text{PbO}, \text{CrO}_3 \end{array} \right.$	74 26	66 34	58 42	27 73	10 90

L'auteur a enfin préparé par la même méthode les tungstates de strontiane, de cuivre, de nickel et de cobalt. Le tungstate de cuivre forme des pyramides tétrales, blanches et translucides, ou d'un brun jaunâtre. Le tungstate de nickel cristallise dans le système rhombique. Le sel de cobalt a la même forme.

Sur un cyanure complexe de fer, de cuivre et de potassium,
par M. WOUFOR (1).

Dans une solution qui, après avoir servi à des opérations électro-métallurgiques, avait été abandonnée au repos depuis plusieurs mois, M. Woufor a trouvé de beaux cristaux rouges bruns, ayant la forme du cubo-octaèdre et formés de cyanogène, de fer, de cuivre et de potassium. Ce sel, à composition complexe, a donné à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule $3\text{KCy}, 2\text{FeCy}, 2\text{Cu}^2\text{Cy} + 10\text{H}_2\text{O}$; il est évidemment identique au sel trouvé par M. Bolley dans des circonstances semblables, et probablement aussi à celui obtenu par M. Moldenhauer en faisant bouillir une solution de protocyanure de cuivre et de ferrocyanure de potassium.

Sur le sulfocyanure de chromammonium et ses combinaisons,
par M. REINECKE (2).

M. Morland a décrit une combinaison d'ammoniaque et de sulfocyanure de chrome $\text{Cr}^2(\text{CyS})^3, 2\text{AzH}^4\text{O}$ (3). L'auteur a repris l'étude de ce composé et lui assigne la formule :



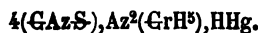
ce serait la combinaison ammoniée d'un corps renfermant les élé-

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 357. Septembre 1862.

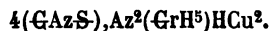
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxvi, p. 113. [Nouv. sér., t. L.] Avril 1863.

(3) *Voy. Répertoire de Chimie pure*, t. iv, p. 163.

ments de 4 équivalents de sulfocyanogène, de 2 équiv. d'ammonium, dont 3 équiv. d'hydrogène sur 8 sont remplacés par 2 de Cr, et dans laquelle AzH^4 est remplaçable par un métal, un équiv. de H restant non substituable. La préparation de la combinaison ammoniacale est la même que celle indiquée par M. Morland. Pour connaître la quantité d'ammonium susceptible d'être remplacée par un métal, l'auteur a préparé à l'aide de ce sel différents sels métalliques. En ajoutant à sa solution du bichlorure de mercure, on obtient un précipité rose floconneux, insoluble dans l'eau et les acides, décomposable par la potasse en ammoniacque, sulfocyanure de potassium, sesquioxyde de chrome et bioxyde de mercure et dont la composition est représentée par

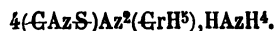


Le sel cuivreux s'obtient en ajoutant au sel du sulfate cuivrique additionné d'un sulfite alcalin; c'est un précipité jaune pulvérulent, insoluble dans les acides et décomposable par la potasse à la manière du sel mercurique. Par la calcination il donne du sulfure de chrome et du sulfure de cuivre. Sa composition est représentée par



Le sel de potasse $4(GAzS), Az^2(GrH^3)H, K$ s'obtient en traitant le sel ammoniacal par la potasse et faisant cristalliser dans l'eau bouillante; il se dissout avec une coloration rouge intense dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'ébullition avec l'eau ou les acides le décompose en sulfocyanures de potassium, d'ammonium et de chrome; il y a un peu d'oxyde de chrome mis en liberté et la liqueur devient violette.

Le sel ammoniacal que l'on obtient directement en faisant agir le bichromate de potasse sur le sulfocyanure d'ammonium fondu, cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux semblables aux cristaux de grenat. La solution est rouge-rubis et se décompose par l'ébullition comme le sel de potasse. Il se décompose à 120° . Sa composition est, comme on l'a dit :



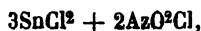
Les sels de plomb et d'argent s'obtiennent par précipitation.

L'acide libre s'obtient par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sel de mercure. Il forme une masse amorphe, soluble et décomposable à l'ébullition. Les acides et les alcalis le décomposent facilement.

Dans la préparation du sel ammoniacal on obtient un résidu rouge insoluble dans l'eau dont l'auteur annonce l'étude. Il poursuit aussi celle de corps analogues fournis par le molybdène et le tungstène.

Action de l'acide hypoazotique sur les bichlorures d'étain et de titane, par M. HAMPE (1).

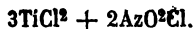
M. Kuhlmann a annoncé que le bioxyde d'azote sec se combine au bichlorure d'étain anhydre. L'auteur a constaté que cette combinaison ne prend naissance qu'au contact de l'air; il en a conclu que ce n'est pas le bioxyde d'azote, mais bien l'acide hypoazotique qui se combine au bichlorure d'étain; l'expérience directe a confirmé cette manière de voir. En faisant arriver de l'acide hypoazotique, obtenu par la calcination de l'azotate de plomb, à la surface du bichlorure d'étain, celui-ci se solidifie bientôt. Le produit de la réaction se compose de deux corps distincts qu'on peut séparer par sublimation; le résidu non sublimable est du bioxyde d'étain. Les cristaux sublimés ne fument pas à l'air; l'eau les décompose en dégageant du bioxyde d'azote. Ils ont pour composition



et se forment suivant l'équation



Lorsqu'on fait agir l'acide hypoazotique sur le bichlorure de titane anhydre, il se forme de même très-rapidement un corps solide sublimable en cristaux jaunes du premier système. La composition de ces cristaux répond à la formule :



CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la présence fréquente de l'acide titanique dans les argiles, et sur le moyen de le séparer, par M. Edwards RILEY (2).

M. Riley a démontré la présence de l'acide titanique dans un grand nombre de minerais et notamment d'argiles. Cet acide échappe le plus souvent à l'attention des analystes pour plusieurs causes.

Lorsque l'argile est, d'après la méthode de Brunner, soumise à l'ac-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxvi, p. 43. [Nouv. sér., t. L] Avril 1863.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 311. Août 1862.

tion de l'acide fluorhydrique, le titane disparaît tout entier à l'état de fluorure de titane volatil. On peut cependant parer à cet inconvénient, en mélangeant l'acide fluorhydrique d'acide sulfurique qui détruit le fluorure.

Dans la méthode d'attaque la plus ordinaire, l'acide titanique se précipite avec l'oxyde de fer, dont il est alors difficile de le séparer. On y parvient de la manière suivante : Le peroxyde de fer calciné et pesé est traité par l'acide chlorhydrique; on obtient un résidu insoluble, c'est là que se trouve l'acide titanique. On attaque ce résidu au creuset de platine, par un mélange d'acide fluorhydrique et sulfurique. Le liquide étendu, filtré, est traité par un grand excès de sulfite de soude. Lorsque la réduction du peroxyde de fer est complète; qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, il se forme un précipité blanc; on recueille celui-ci rapidement sur un filtre, et sans le laver, on le porte de nouveau dans le creuset de platine où se trouve encore le résidu de l'attaque précédente, et l'on fait fondre lentement le tout avec du bisulfate de potasse. On dissout dans l'eau froide, on filtre, et l'on fait bouillir; sous l'influence de l'ébullition, l'acide titanique se précipite à l'état de poudre blanche.

En suivant cette méthode, M. Riley a trouvé dans un grand nombre d'argiles, des proportions d'acide titanique variant de 0,5 à 1 % et même à 2,19 % (argile bleu de Wiltshire).

Sur le dosage volumétrique du cuivre, du nickel et du zinc,
par M. KUENZEL (1).

La méthode de l'auteur repose sur trois réactions principales : décomposition instantanée, par une solution ammoniacale chaude de cuivre, du sulfure de zinc ou du sulfure de nickel récemment précipités; il se forme du sulfure de cuivre, et le zinc ou le nickel entrent en dissolution; et enfin, action du sulfure de sodium même à 1/20,000^e sur une solution ammoniacale d'argent ou sur les nitroprussiates. Le sulfure de sodium doit être exempt d'acide carbonique; on le titre directement à l'aide d'un poids déterminé de cuivre ou de nickel en solution ammoniacale; on ajoute le sulfure jusqu'à ce qu'une goutte de liqueur ne brunisse plus le sulfure de zinc précipité récemment. Pour le cas du nickel, on emploie, comme indication, la réaction du sulfure de sodium sur l'azotate d'argent ammoniacal. Lorsque le titrage du sulfure est effectué, on opère sur les échantillons à ana-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 487. 1863. N° 8.

lyser en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en saturant la liqueur par de l'ammoniaque. Une simple proportion donne alors la teneur en métal.

Comme il n'est pas aisé de titrer le sulfure de sodium pour zinc, dans le cas où l'on veut doser ce métal, on titre par le cuivre et on ramène le résultat au zinc par un calcul d'équivalents.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la production des iodures des radicaux alcooliques par l'huile légère de houille (*boghead-naphta*), par M. G. WILLIAMS (1).

On sait, par les travaux de M. Berthelot, que les hydrocarbures diatomiques C^2H^2 se combinent directement aux hydracides, en donnant l'éther d'un radical monoatomique. M. G. Williams a utilisé cette réaction pour démontrer dans les huiles légères de houille la présence de divers homologues de l'éthylène; c'est ainsi qu'il a obtenu les iodures d'amyle, d'œnanthyle, de capryle et de pélargonyle, en faisant agir sur le *boghead-naphta* de l'acide iodhydrique de 4,8 à 4,9 de densité; comme ces composés se forment en petite quantité, l'auteur les a transformés en ammoniacs composées et a soumis à l'analyse les chloroplatinates de ces bases. Pour cette transformation, il a fait agir l'ammoniaque sur les iodures. Parmi ces chloroplatinates il y en a deux qui appartiennent à des bases nouvelles, ce sont ceux d'œnanthylamine et de pélargonamine; le premier forme de belles écailles jaune orange; le second, composé d'un jaune d'or, cristallise moins bien.

Recherches sur les pétroles d'Amérique, par MM. J. PELOUZE et Aug. CAHOURS (Suite) [2].

Dans deux notes successives sur les pétroles d'Amérique, nous avons fait connaître huit carbures d'hydrogène appartenant à la série



dont le gaz des marais forme le premier terme.

Dans le travail que nous présentons aujourd'hui, nous nous propo-

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 359. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxvi, p. 103. [Nouv. sér., t. L.] Avril 1863.

(2) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 62 (1863). — Voy. pour la 1^{re} partie, *Bulletin de la Société chimique*, 1863, t. v, p. 228.

sons de faire connaître quatre nouveaux termes de cette série que nous avons retirés de ces mêmes pétroles par des distillations fractionnées, les matières étant ultérieurement purifiées par l'action successive de l'acide sulfurique concentré, du carbonate de soude, une digestion sur du chlorure de calcium anhydre, une distillation sur du sodium, et finalement par une nouvelle rectification.

Le premier terme que nous avons séparé bout entre 196 et 200 degrés. C'est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur est légèrement térébenthinée. Sa densité est de 0,776 à la température de 20°. Le brome, l'acide azotique fumant et l'acide sulfurique au maximum de concentration ne l'attaquent pas à froid. Le mélange de ces deux acides agit sur le carbure lorsqu'on soumet ces corps à la température de l'ébullition.

Prolonge-t-on l'action, on voit se former une petite quantité d'un produit solide et cristallisable; il se sépare une huile jaunâtre un peu plus dense que l'eau; de plus, on démêle, dans les vapeurs nitreuses, l'odeur des acides volatils homologues de l'acide acétique.

L'analyse de ce produit nous a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},365 de matière ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0^{gr},507 d'eau et 1^{gr},135 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},393 d'un second échantillon ont donné 0^{gr},544 d'eau et 1^{gr},219 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone	84,79	84,58
Hydrogène	15,42	15,36

et s'accordent avec la formule C²⁴H²⁶. En effet, on a

C ²⁴	144	84,70
H ²⁶	26	15,30
	170	100,00

Cette formule se trouve pleinement confirmée par la détermination de la densité de vapeur de ce carbure. En effet, l'expérience nous a fourni les nombres suivants :

Température de l'air	16°
Température de la vapeur	235°
Excès de poids du ballon	1 ^{gr} ,871
Capacité du ballon	361 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,762
Air restant	0,000
Poids du litre	7,772
Densité trouvée	5,972
Densité calculée	5,887

En conséquence nous désignerons ce produit sous le nom d'*hydrure de lauryle*.

Le second produit bout entre 216 et 218°. C'est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur est un peu plus térébenthinée que celle du carbure précédent. Sa densité est de 0,792 à la température de 20°. Le brome, l'acide azotique fumant, l'acide sulfurique au maximum de concentration, ainsi que le mélange de ces deux acides, se comportent à son égard comme avec le composé précédent.

L'analyse de cette substance nous a donné les nombres suivants :

0^{gr},442 de matière ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0^{gr},612 d'eau et 1^{gr},371 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

Carbone	84,04
Hydrogène	15,37

nombres qui s'accordent avec la formule C²⁶H²⁸. En effet, on a

C ²⁶	156	84,78
H ²⁸	28	15,22
	184	100,00

Celle-ci se trouve pleinement confirmée par la détermination de la densité de vapeur qui nous a fourni les nombres suivants :

Température de l'air	16°
Température de la vapeur	263°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,871
Capacité du ballon	276 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,762
Air restant	0,000
Poids du litre	8,494
Densité trouvée	6,869
Densité calculée	6,481

Nous désignerons par suite ce composé sous le nom d'*hydrure de cocinyle*.

Le troisième terme que nous sommes parvenus à isoler à l'état de pureté bout entre 236 et 240°. C'est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur ne diffère pas sensiblement de celle du produit précédent. Quant à ses propriétés, elles sont entièrement analogues : même résistance à l'action de certains réactifs, attaque facile par le chlore et formation de produits de substitution tout semblables.

L'analyse de ce composé nous a donné les résultats suivants :

0^{gr},353 de matière nous ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0^{gr},485 d'eau et 1^{gr},096 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

Carbone	84,67
Hydrogène	15,25

Chiffres qui s'accordent avec la formule $C^{28}H^{30}$. En effet, on a

C^{28}	168	84,85
H^{30}	30	15,15
	198	100,00

Nous avons, comme précédemment, déterminé l'équivalent de cette substance au moyen de la densité de sa vapeur.

L'expérience nous a fourni les résultats suivants :

Température de l'air	20°
Température de la vapeur	284°
Excès de poids du ballon	0,984
Capacité du ballon	202 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,761
Air restant	0,000
Poids du litre	9,076
Densité trouvée	7,019
Densité calculée	6,974

Nous désignerons par suite ce produit sous le nom d'*hydruure de myristyle*.

Le dernier terme que nous sommes parvenus à séparer de l'échantillon d'huile peu volatile que nous avions à notre disposition, se présente, après purification, sous la forme d'un liquide incolore entièrement semblable au précédent par l'aspect, par l'odeur, et par la manière dont il se comporte avec les réactifs. Il bout entre 285 et 260°. Soumis à l'analyse, il nous a donné les résultats suivants :

0^{gr},384 de matière fournissent par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0^{gr},517 d'eau et 1^{gr},193 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

Carbone	84,71
Hydrogène	14,96

Chiffres qui s'accordent avec la formule $C^{30}H^{32}$. En effet on a

C^{30}	180	84,91
H^{32}	32	15,09
	212	100,00

La densité de vapeur de cette substance confirme complètement cette formule.

En effet, l'expérience directe nous a donné le nombre 7,522, le calcul donne 7,467.

Il n'est pas douteux, d'après cela, que l'on pourra retirer des pétroles américains, en suivant la méthode que nous avons indiquée, la série des termes supérieurs de ce curieux groupe jusqu'aux paraffines les moins volatiles dont l'équivalent doit être très-élevé.

Dans notre dernière communication, nous avons annoncé que ces divers hydrures soumis à l'action du chlore fournissaient, comme premier produit de substitution, des composés qui ne sont autres que les éthers chlorhydriques des divers alcools qui s'y rapportent. Nous allons faire connaître ici sommairement ces divers produits.

Parmi les divers échantillons des pétroles américains que nous avons examinés, il en est un qui nous a fourni sensiblement le sixième de son volume d'un produit bouillant au-dessous de 35°. Par une nouvelle rectification, nous avons pu séparer une certaine proportion d'un liquide bouillant au-dessous de 20° qui, par des traitements fractionnés, nous a donné finalement un liquide très-mobile bouillant entre +5 et +10°. Traité par le chlore sec, ce dernier fournit une substance qui, purifiée par des lavages au carbonate de soude, une dessiccation sur du chlorure de calcium, et finalement soumise à la distillation, nous a donné une certaine quantité d'un produit incolore et très-limpide bouillant entre 64 et 68°.

L'analyse de ce composé nous a donné les nombres suivants :

I. 0^{gr},400 de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0^{gr},358 d'eau et 0^{gr},763 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},363 du même produit nous ont donné 0^{gr},537 de chlorure d'argent, soit 0^{gr},1398 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone	52,15	»	C ^s	48,0	51,89
Hydrogène	9,93	»	H ⁹	9,0	9,73
Chlore	»	38,51	Cl	35,0	38,38
				92,0	100,00

Il suit de là que la portion la plus volatile des pétroles que nous avons soumis à l'analyse renfermerait de l'hydruve de butyle, dont le point d'ébullition doit être voisin du zéro du thermomètre, et que le produit précédent ne serait autre que le chlorure de butyle ; c'est ce que confirme du reste la détermination de la densité de vapeur de ce produit :

Température de l'air	13°
Température de la vapeur	114°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,510
Capacité du ballon	288 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,763
Air restant	0,000
Poids du litre	4,269
Densité trouvée	3,302
Densité calculée	3,228

Nous avons fait voir dans nos notes précédentes que les hydrures d'amyle et de caproyle traités par le chlore donnaient, comme premier produit de substitution, les chlorures d'amyle et de caproyle, et nous annonçons dès notre dernière communication que les divers homologues de ces carbures, soumis à l'action du même agent, fournissaient aussi la série des chlorures homologues.

C'est ainsi que l'hydruire d'œnanthyle $C^{14}H^{16}$ nous a donné dans ces circonstances un produit qui, purifié par des procédés semblables à ceux que nous avons indiqués pour le chlorure de caproyle, a fourni un composé bouillant entre 148 et 152°, auquel l'analyse assigne la formule



que confirme entièrement la densité de vapeur de ce produit.

En effet, l'expérience nous a donné les nombres suivants :

Température de l'air	16°
Température de la vapeur	200°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,728
Capacité du ballon	305 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,761
Air restant	0,000
Poids du litre	6,180
Densité trouvée	4,779
Le calcul donne	4,707

L'hydruire de caproyle



donne pareillement un premier produit bouillant entre 168 et 172° dont la composition est exprimée par la formule



que confirme la densité de vapeur.

En effet, l'expérience nous a fourni le nombre 5,273; le calcul donne 5,201.

L'hydruire de pelargyle



fournit un premier produit de substitution bouillant entre 185 et 188°, dont la composition est représentée par la formule



La détermination de la densité de vapeur de ce produit nous a fourni les nombres suivants :

Température de l'air	19°
Température de la vapeur	238°
Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,834
Capacité du ballon	276 ^{cc}
Baromètre	0 ^m ,757
Air restant	0,000
Poids du litre	7,438
Densité trouvée	5,769
Le calcul donne	5,693

Les carbures



soumis à l'action du chlore, nous ont donné les produits

$\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{Cl}$	bouillant entre 204 et 206°
$\text{C}^{22}\text{H}^{23}\text{Cl}$	— 222 et 225°
$\text{C}^{24}\text{H}^{25}\text{Cl}$	— 240 et 245°
$\text{C}^{26}\text{H}^{27}\text{Cl}$	— 258 et 262°
$\text{C}^{28}\text{H}^{29}\text{Cl}$	— vers 280°
$\text{C}^{30}\text{H}^{31}\text{Cl}$	— près de 300°

Nous n'avons pu déterminer d'une manière utile que la seule densité de vapeur du premier de ces termes homologues, les autres laissant aux températures élevées auxquelles s'effectue la détermination, un résidu dont la couleur d'un brun assez intense semble annoncer une décomposition partielle.

Si l'on songe que dans le forage des puits destinés à l'extraction de ces huiles on a signalé le dégagement constant d'un gaz qui présente tous les caractères du gaz des marais, on voit que sous l'influence des grands phénomènes géologiques qui ont déterminé la formation de ces substances, il s'est produit une série non interrompue de composés homologues, dont les premiers termes sont gazeux, tandis que les derniers exigent, pour leur volatilisation, une température bien supérieure à celle de l'ébullition du mercure et qui se caractérisent tous par une grande indifférence chimique.

Quant à la nature des substances qui ont engendré ces produits si

divers, on ne saurait avoir que des présomptions à cet égard, un même composé pouvant donner naissance à des produits très-variés, suivant les circonstances dans lesquelles s'est opérée sa décomposition. Ces composés, quelle qu'en soit l'origine, que nous laissons aux géologues le soin d'établir, n'en présentent pas moins un intérêt puissant, attendu qu'on peut les considérer comme le point de départ de combinaisons nombreuses et variées (alcools, aldéhydes, acides, ammoniacques, etc.), qui forment la majeure partie des produits de la nature organique.

Dans les échantillons nombreux qui nous sont parvenus de sources assez diverses, nous n'avons jamais rencontré ni benzine, ni aucun de ses homologues, ce qui semblerait assez indiquer qu'on ne saurait faire dériver ces carbures de la houille; ou, s'ils en proviennent, il faudrait admettre que cette substance aurait éprouvé une décomposition différente de celle qu'elle subit lorsqu'on la soumet à une distillation lente ou rapide, effectuée à une température basse ou élevée. Ces produits ressemblent beaucoup au contraire à ceux qui se forment lorsqu'on soumet à des températures élevées les divers acides gras et les alcools qui leur correspondent, ainsi qu'une foule de corps organiques qui renferment le carbone et l'hydrogène dans le rapport d'équivalent à équivalent, ou dans des rapports très-rapprochés de celui-là; c'est ce que l'un de nous a constaté, et c'est ce qui ressort des recherches fort intéressantes que MM. Wurtz et Berthelot ont communiquées dans ces derniers temps, relativement à l'action réciproque de ces mêmes alcools et de l'acide sulfurique concentré d'une part, du chlorure de zinc d'autre part.

Sur le dérivé sulfuré qui prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le formiate de plomb, par M. HURST (1).

M. Limpricht a fait connaître un corps qui prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le formiate de plomb à 200 ou 300°, et qu'il a considéré comme $\begin{array}{c} \text{GH} \\ \text{H} \end{array} \text{O} \} \text{S}$, homologue de l'acide thiacétique $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \} \text{S}$ de M. Kekulé.

Ce corps ne se forme cependant pas dans les mêmes circonstances que l'acide thiacétique, car il ne prend pas naissance par l'action du pentasulfure de phosphore sur le formiate de plomb, ni à l'état sec, ni à l'état humide, ni à la pression ordinaire, ni sous une pression de 2 ou 3 atmo-

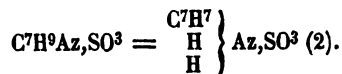
(1) *Journal of the Chemical society*, t. xv, p. 278. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxvi, p. 67. [Nouv. sér., t. I.] Avril 1863.

sphères. Il se forme seulement, et en très-petite quantité, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le formiate de plomb à une température élevée. Il cristallise dans l'acide formique en belles aiguilles blanches; son analyse ne permet pas de l'envisager comme de l'acide thioformique, ainsi que l'avait admis M. Limpricht malgré des nombres s'accordant peu avec la théorie. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool, l'éther et les acides acétique et formique; leur solution alcoolique est neutre; ils fondent à 120°. Les acides azotique et sulfurique les décomposent; leur solution alcoolique donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque et dans l'alcool bouillant.

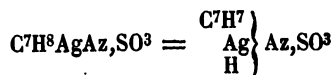
Sur quelques composés de la série toluidique, par M. Eug. SEILL (1).

Le point de départ de ces recherches est la toluidine extraite des produits de fabriques appelés *queues d'aniline*, en recueillant tout ce qui passe jusqu'à 270°, fractionnant de 10 en 10°, depuis 180° jusqu'à 230°, puis transformant en oxalates les alcalis ainsi obtenus; l'oxalate de toluidine est moins soluble que ceux d'aniline et de cumidine; on l'obtient à peu près pur en le faisant cristalliser dans l'alcool; en décomposant cet oxalate par la potasse, la toluidine est mise en liberté et distille alors de 198° à 200° et se prend en une masse cristalline blanche.

L'acide toluylo-sulfamique s'obtient comme l'acide sulfanilique en faisant agir sur la base l'acide sulfurique fumant; lorsqu'il commence à se produire de l'acide sulfureux, on verse le mélange, à peu près refroidi, dans de l'eau; la dissolution est à peu près complète et en évaporant la liqueur filtrée et décolorée par du noir d'os, on obtient l'acide toluylo-sulfamique en aiguilles jaunes qu'on purifie par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante. Cet acide a pour composition :



Il se combine aisément à la potasse et à l'ammoniaque. Le sel d'argent s'obtient par double décomposition; il est soluble dans l'eau bouillante, et peu soluble dans l'eau froide. Il a pour composition

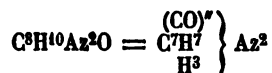


Le sel de baryte cristallise facilement.

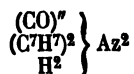
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 153. [Nouv. sér., t. L.] Mai 1863.

(2) H = 1; C = 12; O = 16; Az = 14; S = 32.

Monotoluyturée. Ce corps s'obtient par l'action du sulfate de toluidine sur le cyanate de potasse, il cristallise par refroidissement en belles aiguilles blanches. Sa composition est représentée par



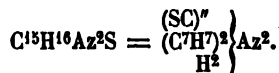
Elle fond à 158°, puis dégage de l'ammoniaque, en même temps qu'il se produit de la ditoluyturée



et de l'urée ordinaire qui se décompose.

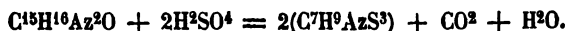
M. Noad a décrit anciennement, sous le nom de toluyturée, un corps obtenu par réduction de la nitrotoluidine; cette urée et celle de l'auteur ne sont pas identiques; il y a entre elles la même différence qui existe entre la monophénylurée de M. Hoffmann, non susceptible de former des sels, et la phénylurée salifiable de M. Chancel.

La *sulfoditoluyturée* s'obtient en chauffant au bain-marie volumes égaux de sulfure de carbone et d'une solution alcoolique concentrée de toluidine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Elle forme des cristaux jaunâtres ayant pour composition

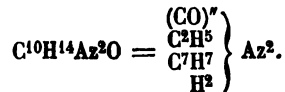


Ce corps est insoluble à froid dans l'eau et l'alcool; l'alcool bouillant le dissout un peu. Il fond à 164° et se sublime sans décomposition.

Traité par l'oxyde d'argent, ce corps fournit la ditoluyturée; celle-ci forme une masse cristalline insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant. L'acide sulfurique concentré le dissout en produisant de l'acide toluylsulfamique :

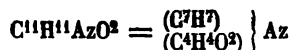


Ethyltoluyturée. Le cyanate d'éthyle et la toluidine se combinent avec énergie en donnant une masse cristalline jaunâtre, cristallisable dans un mélange bouillant d'eau et d'alcool. La composition de cette urée est :

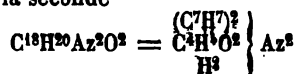


Toluylsuccinylamide et *ditoluylsuccinyldiamide*. Ces deux corps se

produisent lorsque l'on chauffe de l'acide succinique avec de la toluidine; la première substance :

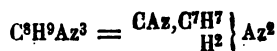


est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; la seconde



est insoluble dans l'eau bouillante, mais soluble dans l'alcool bouillant. L'une et l'autre s'obtiennent cristallisées.

La cyanotoluidine



a déjà été étudiée par M. Hoffmann. L'acide chlorhydrique, en agissant sur ce corps, produit du chlorhydrate de toluidine; l'auteur a constaté une transformation analogue avec la cyaniline, laquelle, contrairement aux assertions de M. Hoffmann, a fourni uniquement du chlorhydrate d'aniline, en présence de HCl.

Sur l'action de l'hydrogène naissant sur la benzophénone,
par M. E. LINDEMANN (1).

La benzophénone, dissoute dans l'alcool étendu, a été mise en contact avec l'amalgame de sodium. Lorsque la liqueur devient trop alcaline, on neutralise par l'acide sulfurique et on filtre; le sel séparé est lavé à l'alcool et à l'éther; puis, toutes les liqueurs étant réunies, on ajoute de l'eau jusqu'au premier trouble et enfin de l'éther, qui extrait la benzophénone en partie transformée. Cette dernière, après évaporation de l'éther, est dissoute de nouveau dans l'alcool et traitée encore par l'amalgame. Lorsque l'hydrogène s'est dégagé pendant longtemps, après évaporation lente de la solution éthérée, il reste un liquide jaune qui, à la longue, se prend en cristaux, et qu'on purifie par cristallisation dans la benzine bouillante.

L'analyse assigne au nouveau corps la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{O}$; il renferme donc 4H de plus que la benzophénone. L'auteur lui donne le nom de *benzhydrol*.

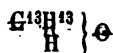
Le benzhydrol est insoluble dans l'eau à froid; un peu soluble à chaud. L'alcool, l'éther, la benzine le dissolvent en toutes proportions.

Cristallisé dans la benzine, il forme des aiguilles blanches soyeuses.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 220. (Nouv. sér., t. VII.)
Février 1863.

Son odeur, quoique faible, est suffocante. Il fond à 87°,5 en un liquide incolore qui peut être refroidi sans cristalliser bien au-dessous de son point de fusion. Il distille entre 296 et 297° sans altération, et possède une certaine tension de vapeur à la température ordinaire.

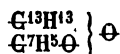
Le benzhydrol paraît se comporter comme un alcool monoatomique dont la formule serait



En le chauffant pendant 24 heures à 160 ou 170°, avec son poids d'acide benzoïque, et en traitant la masse pâteuse obtenue par le carbonate de soude en excès, après l'avoir délayée dans de l'alcool à 90°, puis en reprenant par l'éther et évaporant enfin la solution étherée agitée quelque temps avec de l'eau et du carbonate de soude, on obtient un liquide huileux qui se solidifie. La masse solide étant reprise par l'alcool chaud, on voit se déposer par refroidissement des gouttelettes qui entraînent la matière colorante; on décante la solution, et si les gouttelettes qui se séparent ensuite sont incolores, on ajoute une petite quantité d'alcool et on évapore au-dessus de l'acide sulfurique.

L'éther benzoïque du benzhydrol se dépose en petits cristaux brillants incolores, durs, qu'on peut reconnaître pour des cubes en les examinant au microscope.

L'analyse a donné des nombres répondant à la formule



Il fond à 79 ou 80°. La solution alcoolique de potasse le décompose à 100° en acide benzoïque et benzhydrol. L'auteur n'a pas réussi jusqu'ici à obtenir d'autres éthers.

Il cherche ensuite à se rendre compte de la transformation des acétones en alcool, qui, dit-il, ne peut pas se concevoir en considérant les acétones comme des radicaux mixtes, l'acétone ordinaire, par exemple, comme du méthyl-acétyle. Il préfère admettre qu'au moment de la fixation de l'hydrogène, l'acétone se comporte comme un corps isomérique tel que l'alcool allylique.

Nous ne croyons pas que cette hypothèse soit justifiée, d'autant plus que l'alcool obtenu par fixation d'hydrogène sur l'acétone, régénère de l'acétone sous l'influence des réactifs oxydants.

Mais le rapprochement que l'auteur a fait entre l'alcool allylique et l'acétone l'a conduit à des résultats intéressants.

Il a constaté que le brome se combine directement, molécule à molécule, avec l'acétone refroidie à zéro, presque sans dégagement d'a-

cide bromhydrique, en formant avec elle un liquide incolore qui se décompose par la distillation en dégageant de grandes quantités d'acide bromhydrique, et en fournissant un liquide qui présente l'odeur de l'acroléine. L'alcool allylique se comporte de même (1).

L'auteur fait remarquer enfin que l'acétone chlorée et l'action bromée ont sensiblement les mêmes points d'ébullition que l'épichlorhydrine et l'épibromhydrine et sont sans doute identiques avec ces corps.

C. F.

Présence de la cholestérine dans la matière grasse du blé et de la triméthylamine dans le seigle ergoté, par M. RITHAUSEN (2).

L'auteur avait annoncé dans une première note que l'éther enlève au gluten de la matière grasse dont une portion se dépose par l'évaporation en larges lamelles cristallines. Cette substance présente les caractères de la cholestérine. En la traitant par de l'acide sulfurique on remarque une légère odeur d'acide benzoïque; l'auteur pense que la cholestérine existe dans le blé en combinaison avec cet acide, à l'état de *cholestéride benzoïque*. On sait que cette combinaison a été obtenue par M. Berthelot.

L'auteur a trouvé que le seigle ergoté, qui répand une très-forte odeur de saumure de hareng, doit cette odeur à la présence de la triméthylamine qu'il a extraite et analysée à l'état de chloroplatinate.

Recherches sur l'action de l'ozone sur les substances organiques par M. E. de COMUP-BESANNEZ [Suite] (3).

Dans un mémoire antérieur (4) l'auteur a examiné l'action de l'ozone sur diverses substances dissoutes dans l'eau ou tenues en suspension dans ce liquide. Il a reconnu que les produits obtenus sont quelquefois analogues à ceux que fournissent les peroxydes en réagissant à une température plus élevée sur les mêmes substances.

Cependant ce n'est pas là un fait général, et certains corps qui sont facilement oxydés par les peroxydes résistent complètement à l'action de l'ozone.

Les expériences que l'auteur publie maintenant lui paraissent mon-

(1) Kekulé. *Annalen der Chemie und Pharm.*, Supplément, t. 1, p. 131.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 145 et 147.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 207. [Nouv. sér., t. III, Février 1863.]

(4) *Répertoire de Chimie pure*, t. 1, p. 408 (1859).

trer une coïncidence remarquable entre la manière d'agir de l'ozone et celle de l'organisme animal considéré comme agent d'oxydation.

Il a complété d'abord ses expériences relatives à l'action de l'ozone sur diverses substances en l'absence des alcalis. Au nombre des corps non attaqués par l'ozone, il a ajouté les acides organiques non azotés, tels que les *acides acétique, butyrique, palmitique, lactique, oxalique, tartrique, malique, citrique*, puis la *mannite*, la *glycérine* et l'*oléine*. A la liste des corps qui éprouvent une transformation, il a ajouté la *tyrosine* qui fournit une matière brune analogue à l'érythrosine de M. Staedeler.

Il a ensuite étudié l'influence des alcalis libres ou carbonatés sur l'oxydation des matières organiques par l'ozone. Il a reconnu que la présence des alcalis favorise cette oxydation et qu'elle change quelquefois la nature des produits formés.

Acide urique. L'acide urique pur en solution aqueuse additionnée de quelques gouttes de potasse, absorbe l'ozone comme en l'absence de la potasse; seulement, dans le premier cas il se produit un dégagement continu d'ammoniaque. Dans la liqueur on a trouvé de l'urée et de l'acide oxalique, mais pas d'allantoïne, laquelle se forme avec l'acide urique et l'ozone sans alcali.

L'urée absorbe assez rapidement l'ozone; en présence de la potasse il se dégage de l'ammoniaque. La liqueur ne renferme, après la fin de l'absorption, que du carbonate de potasse. L'urée n'est pas décomposée par l'ozone en l'absence des alcalis.

Leucine. Au commencement de la réaction il se produit un faible dégagement d'ammoniaque qui cesse bientôt, et on reconnaît l'odeur de l'*aldéhyde valérique*. Si, à ce moment, on prend une portion de la liqueur et si on la sursature par un acide, on sent l'odeur de l'acide *cyanique*. Plus tard, lorsqu'on ajoute un acide, il ne se dégage que de l'acide carbonique. En soumettant la liqueur à la distillation seule, puis avec addition d'acide phosphorique, on a pu constater la présence de l'acide *butyrique* et d'autres acides gras volatils.

Le sucre de raisin seul n'est pas attaqué par l'ozone; en présence de la soude, de la potasse ou du carbonate de soude, il se transforme complètement en *acide carbonique* et *acide formique*.

Le sucre de cannes s'oxyde beaucoup plus lentement que le sucre de raisin, mais les produits formés sont les mêmes.

La *glycérine* donne d'abord une faible odeur d'acroléine. Peu à peu la liqueur devient acide; si l'on ajoute de nouveau une petite quantité d'alcali, la réaction continue et l'on obtient du carbonate, du formiate et du propionate de potasse.

L'oléine absorbe l'ozone en présence des alcalis. La glycérine est attaquée la première et fournit de l'acroléine et des acides gras volatils, tandis que les acides oléique et palmitique, mis en liberté, se combinent avec la potasse et ne sont alors que lentement brûlés. La réaction est la même si les alcalis caustiques sont remplacés par le carbonate de soude. Cette réaction a une certaine importance en ce qu'elle peut expliquer la décomposition des matières grasses dans le sang.

Acides gras volatils $(CH)_2O^4$. Les acides qui seuls résistent à l'action oxydante de l'ozone sont simplement brûlés en présence des alcalis d'une manière lente mais continue. Lorsque la réaction est complète on ne retrouve dans la liqueur que de l'acide formique et de l'acide carbonique.

Les *acides gras solides*, tels que l'acide palmitique et l'acide stéarique, sont attaqués très-lentement; même en présence d'un excès d'alcali. Il ne se forme pas d'acide gras renfermant un nombre moindre d'équivalent de carbone, mais immédiatement de l'acide carbonique.

Les *acides benzoïque* et *succinique* ne donnent pas non plus d'autre produit que de l'acide carbonique, mais ils sont brûlés beaucoup plus rapidement que les acides gras.

L'acide *oxalique* est également transformé en acide carbonique, mais très-lentement.

L'acide *citrique*, en présence d'une solution alcaline, s'empare de l'ozone avec avidité; les produits de la réaction sont de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

L'acide *hippurique* a donné des résultats peu nets; on a reconnu dans les produits formés la présence de l'acide carbonique et de l'acide formique. L'azote n'est pas éliminé sous forme d'ammoniaque; mais l'auteur n'a pas pu reconnaître de produit azoté dans la liqueur.

La bile purifiée, c'est-à-dire le mélange de glycocholate et de taurocholate de soude qu'on obtient en évaporant la bile de bœuf fraîche, traitant le résidu par l'alcool absolu et décolorant la solution par le charbon animal, évaporant, reprenant par l'eau et agitant la solution aqueuse avec l'éther aussi longtemps que ce dernier lui enlève quelque chose. — La bile, ainsi purifiée, absorbe l'ozone rapidement et en grande quantité. A quelque instant de la réaction que l'on examine la liqueur, on n'y trouve, outre les acides non décomposés, que de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique. Ici encore l'auteur n'a pas pu trouver sous quel forme l'azote est éliminé.

Salicine. Au bout de quelques jours la liqueur était devenue acide;

on y a ajouté quelques gouttes d'alcali et on a continué l'action de l'ozone jusqu'à refus. On n'a pas trouvé dans la liqueur d'acide salicylique, mais uniquement de l'acide carbonique.

La *gélatine* est complètement transformée en un corps ayant des propriétés tout à fait différentes, ne se prenant plus en gelée, et ne précipitant ni par l'acide tannique ni par le bichlorure de mercure, mais précipitant par l'alun, le sulfate de cuivre et l'azotate mercurieux.

L'*albumine* se comporte après addition de quelques gouttes de potasse, à l'égard de l'ozone, comme sans cette addition, et fournit un corps analogue aux peptones.

L'auteur termine en insistant sur l'analogie qui existe, suivant lui, entre ces réactions et les combustions qui ont lieu dans l'organisme animal.

**Sécrétion de la triméthylamine par le *Chenopodium vulvaria*,
par M. W. WICKE (1).**

L'existence de la triméthylamine dans certaines plantes a été déjà plusieurs fois constatée. M. Dessaignes a pu retirer cette base du *Chenopodium vulvaria* en distillant la plante avec de l'hydrate de chaux.

L'auteur a constaté, il y a quelques années, que les fleurs de *Crataegus oxyacantha* secrètent, par certaines parties de leur surface, un liquide alcalin qui renferme de la triméthylamine libre.

Il vient de reconnaître que les feuilles de *Chenopodium vulvaria* secrètent la même base par une foule de glandes répandues à leur surface. Il est facile, en recouvrant un pied de *Chenopodium* d'une cloche mouillée d'eau ou d'acide chlorhydrique, de recueillir une quantité notable de triméthylamine. Il suffit d'ailleurs d'approcher de la plante une baguette humectée d'acide chlorhydrique pour donner naissance aux fumées qui caractérisent la présence d'une base volatile.

Sur la berbérine, par M. J. DYSON PERRINS (2).

Aux végétaux déjà connus comme renfermant de la berbérine, l'auteur ajoute : L'*hydrastis bonadensis* qui en fournit 4 %, un bois tinctorial jaune de l'Assam supérieur, que les indigènes appellent *Woodunpar*, et dont l'auteur a examiné un échantillon, provenant du Musée de l'Inde

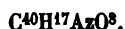
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIV, p. 338. [Nouv. sér., t. XLVIL] Décembre 1862.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 339. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Supplément, t. II, p. 171. 1863.

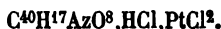
Londres; une racine ligneuse de Rio-Grande, désignée sous le nom de *racine de Saint-Jean*, une écorce tinctoriale jaune appelée *Pockmah*, venant de Bogota, et qui renfermait près de 7 % de berbérine (l'échantillon examiné provenait du Musée botanique de Kew); la racine de *Coptis Teeta*, ou *Mahmira*, renonculacée qui croît dans l'Indoustan et en Chine, et qui est recherchée des indigènes à cause de ses propriétés toniques; cette racine a donné 8,5 % de berbérine; elle ne renferme aucun autre principe cristallisable.

La *Zanthopicroite*, extraite par Chevallier et Pelletan en 1826 (1) du *Zanthoxylum clava Herculis*, n'est autre chose que la berbérine, et la découverte de cet alcaloïde appartient par conséquent à ces deux chimistes.

Quant à la formule de la berbérine, l'auteur remplace celle de Fleitmann et celle que Gerhardt avait proposée par la suivante, qui s'accorde avec les analyses d'un grand nombre de sels :



Le *sel de platine* est celui qui se prête le mieux à l'analyse; on l'obtient en précipitant la solution chaude d'un sel de berbérine par le bichlorure de platine. Il se présente en petites aiguilles; soigneusement lavé et séché à 100°, il donne des nombres qui conduisent à la formule



Le *sel d'or* s'obtient par cristallisation dans l'alcool en aiguilles maron; il contient



L'*hyposulfite de berbérine et d'oxyde d'argent* se précipite sous forme d'une poudre amorphe, lorsqu'on ajoute à une solution neutre d'un sel de berbérine de l'hyposulfite de soude saturé par un sel d'argent. Le précipité est soluble dans l'alcool et dans l'hyposulfite de soude. L'ébullition le décompose avec dépôt de sulfure d'argent. Précipité dans l'alcool chaud, il se dépose en petits prismes citron qui, lavés et séchés à 100°, donnent des nombres s'accordant avec la formule :



Le *bichromate de berbérine* peut être obtenu en aiguilles d'un jaune orangé, lorsqu'on ajoute le bichromate de potasse dans une solution bouillante très-étendue d'un sel de berbérine. Il renferme



(1) *Journal de Chimie médicale*, 1826, t. II, p. 314.

L'azotate est assez soluble dans l'eau, très-peu soluble dans un excès d'acide azotique. Pour être sûr de sa pureté, il faut le faire cristalliser plusieurs fois, et cela jusqu'à ce que les eaux-mères ne deviennent pas plus foncées lorsqu'en y ajoute de l'ammoniaque. Il est d'un beau jaune.

Le bromhydrate forme un précipité jaune soluble dans un excès d'eau, insoluble dans un excès de bromure de potassium. On peut le faire cristalliser dans l'eau chaude ou dans l'alcool. Séché dans le vide, il renferme 3 molécules d'eau qu'il perd à 100°.

L'iodhydrate se présente en petites aiguilles jaunes extrêmement peu solubles. Il ne perd pas de son poids à 100° et ne s'altère pas.

L'iodhydrate de biiodoberbérine (ou triiodure de berbérine?). Cette combinaison se produit lorsqu'on ajoute un léger excès d'iode à la solution aqueuse ou alcoolique d'un sel de berbérine. Elle se dissout à chaud dans l'alcool et cristallise par le refroidissement en prismes transparents d'un rouge brun, insolubles dans l'eau, très-peu solubles dans l'alcool froid.

Tout l'iode qu'elle renferme est précipitable par l'azotate d'argent. Séchée au-dessus de l'acide sulfurique, elle ne perd rien à 100°. La composition s'accorde avec celle exigée par la formule



Si l'on ajoute un sel de berbérine dissous dans l'alcool chaud, une solution étendue d'iode dans l'iodure de potassium, en évitant avec soin tout excès d'iode, on voit se produire une substance nouvelle en paillettes brillantes vertes à reflets de cantharides; la quantité de ces paillettes augmente à mesure que la liqueur se refroidit. Elles sont toujours accompagnées de cristaux de la combinaison précédente ou d'iodhydrate de berbérine. Cette réaction peut servir à caractériser la berbérine; elle a lieu pour des quantités mêmes très-petites de cette base.

Les cristaux examinés au microscope paraissent être des prismes rhombiques; ceux qui sont assez minces laissent passer une lumière d'un rouge brun, quelquefois violacée et toujours complètement polarisée, comme celle qui a traversé le sel de quinine connu sous le nom d'Hérapathite.

On obtient aussi cette combinaison en chauffant avec de l'iodure d'éthyle une solution de berbérine dans l'alcool à 90°, en vase clos à 108°. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'iodhydrate de berbérine; mais ceux-ci se transforment au bout d'une ou deux heures, au soleil, en paillettes vertes. Dès que cette transformation a eu lieu, il

fait soustraire le vase à l'action de la lumière qui continuerait la modification du composé et donnerait naissance aux cristaux rouges d'iodhydrate de bilbore. L'auteur pense que le sel rouge et le sel vert ont la même composition ; mais il n'a pas pu isoler ce dernier à l'état de pureté.

En présence de l'iodure d'éthyle il ne se forme pas de combinaison éthylée.

Sur l'hydroberbérine, par MM. H. ELASIEWICZ et H. de GELM (1).

Les auteurs ont donné ce nom au nouvel alcaloïde dont M. Elaszewicz avait annoncé, il y a quelque temps, la formation par l'action de l'hydrogène naissant sur la berbérine (2). Cette substance s'obtient en faisant bouillir dans un grand matrâs un mélange composé de 6 parties de berbérine, 100 parties d'eau, 10 parties d'acide sulfurique distillé, 20 parties d'acide acétique cristallisable, du zinc granulé et quelques lamelles de platine. Le matrâs est muni d'un réfrigérant dans lequel refluent les vapeurs.

La liqueur se décolore peu à peu ; quand l'écume devient couleur jaune de vin, ce qui arrive au bout d'une ou deux heures d'ébullition, on arrête la réaction. On filtre ; on dissout, s'il y a lieu, à l'aide d'acide sulfurique étendu, les dépôts cristallisés qui ont pu se former, et on ajoute, après refroidissement, un excès d'ammoniaque. On obtient alors un dépôt volumineux, jaunâtre de la nouvelle base. On filtre, on lave, on sèche à une douce chaleur et on fait bouillir avec de l'alcool la masse réduite en poudre.

Les liqueurs alcooliques laissent déposer la base par le refroidissement ; on la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Au lieu de précipiter la base par l'ammoniaque, on peut l'obtenir avantageusement sous forme de chlorhydrate, en ajoutant du sel marin à la liqueur primitive. Le chlorhydrate se dépose presque entièrement et constitue une poudre cristallisée.

L'hydroberbérine peut être obtenue aussi au moyen de l'amalgame de sodium ; mais elle est alors jaune et plus difficile à purifier.

La nouvelle base se dépose dans une solution alcoolique chaude, en petits cristaux grenus brillants ou en aiguilles plates qui sont incolores ou légèrement jaunâtres. Les cristaux appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique ; ils sont anhydres et renferment



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Supplément, t. II, p. 191. 1863.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 367.

c'est-à-dire 4H de plus que la berbérine, en admettant la formule proposée par M. Dyson Perrins (1), formule qui s'accorde le mieux avec les faits connus. Une solution incolore de base pure jaunit peu à peu à l'air.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydroberbérine en se colorant en jaune verdâtre.

Chlorhydrate d'hydroberbérine. Des cristaux d'hydroberbérine étalés sur un verre de montre, sous une cloche dans laquelle il se dégage de l'acide chlorhydrique, se transforment en une poudre blanche formée de chlorhydrate, soluble dans l'eau chaude et cristallisable en lamelles par refroidissement.

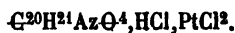
La base se dissout aussi dans l'acide chlorhydrique chaud ; en se refroidissant, la solution se prend en gelée et se transforme peu à peu en cristaux.

L'alcool dissout mieux le chlorhydrate que ne le fait l'eau.

Les cristaux ont une composition répondant à la formule



Sel de platine. Le chlorure de platine précipite abondamment le chlorhydrate ; lorsque la précipitation se fait à chaud, dans une liqueur bouillante, elle n'a pas lieu immédiatement et le sel de platine se dépose en grains cristallins d'un jaune orangé. Il contient



L'iodhydrate et le bromhydrate sont blancs, cristallins et très-peu solubles.

L'azotate est aussi très-peu soluble et cristallin ; on l'obtient rarement pur par dissolution de la base dans l'acide, parce que ce dernier l'altère. Il vaut mieux précipiter le sulfate d'hydroberbérine, en solution chaude très-étendue par l'azotate de soude.

Sulfates. Lorsqu'on ajoute un excès de base à de l'acide sulfurique très-étendu, on voit cristalliser dans la liqueur des aiguilles qui la remplissent toute entière et qui, exprimées et purifiées par cristallisation, sont très-solubles dans l'eau et renferment de l'eau qu'elles perdent en partie à l'air. Leur composition répond à peu près à celle d'un sulfate neutre $2(C^{20}H^{21}AzO^4)SH^2O^4$, mais ils renferment toujours un léger excès d'acide.

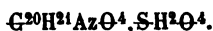
En présence d'un léger excès d'acide, on obtient des rhomboédres de grande dimension, voisins du cube, perdant de l'eau à l'air, limpides, ne pouvant pas être dissous dans l'eau sans décomposition. Ils paraissent

(1) Voir plus haut, p. 423.

sont être une combinaison de sulfate neutre et de bisulfate renfermant



Une solution médiocrement étendue de ce sel, additionnée d'un excès d'acide sulfurique, se trouble et laisse déposer de petits cristaux mammelonnés ou une masse résineuse, se transformant en cristaux de sel acide. Le sel double est décomposé par l'eau; on obtient le sel acide qu'on peut faire cristalliser dans l'alcool. Il renferme



Iodhydrate d'éthyl-hydroberbérine. L'hydroberbérine chauffée pendant plusieurs heures au bain-marie avec un excès d'iodure d'éthyle fournit une masse pâteuse qui, reprise par l'alcool, donne des prismes rhomboïdaux jaunes groupés en faisceaux.

Les eaux mères fournissent encore de petites lamelles quadrangulaires d'une autre substance dont il faut éviter le mélange avec les premiers cristaux.

Ceux-ci sont solubles dans l'eau; ils renferment de l'eau qu'ils perdent entièrement à 110°. Leur composition est exprimée par la formule



Le phosphate d'hydroberbérine se présente en belles tables rhombiques; l'acétate en prismes et en tables du type du prisme rhomboidal oblique; l'oxalate en petites tables rhombiques; le tartrate en aiguilles groupées en mammelons.

Régénération de la berbérine. En dissolvant l'hydroberbérine dans un mélange de volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'alcool, à chaud, et en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu d'alcool, on voit la liqueur se colorer, puis déposer des aiguilles de chlorhydrate de berbérine.

Quand la liqueur s'échauffe, il se produit un dégagement de vapeurs rutilantes qu'il faut arrêter en refroidissant le vase.

Sur la composition de la tourbe, par M. Robert HOFFMANN (1).

I. Tourbe de Merorietz en Bohême. C'est plutôt une terre tourbeuse; elle renferme de petits cristaux de gypse. A la dessiccation elle perd 50 % d'eau.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 206. 1863. N° 4.

II. Tourbe compacte de Gratzen, en Bohême : 12,31 d'eau.

III. Tourbe terreuse de la même localité : 25,00 d'eau.

IV. Tourbe impure des Ardenne : 16,34 d'eau.

V. Tourbe de Bruges (*Specktorf*) : 10,30 d'eau.

VI. Tourbe pure de Hollande : 9,10 d'eau.

100 de ces tourbes sèches renferment :

	I	II	III	IV	V	VI
Matières organiques...	33.60	94.23	83.37	80.01	91.31	96.00
Potasse.....	0.35	0.18	0.10	0.09	0.03	0.02
Soude.....	0.20			0.02	0.004	0.001
Magnésie.....	1.26		0.08	0.53	0.006	0.002
Chaux.....	0.77	0.35	0.41	0.22	0.04	1.056
Peroxyde de fer.....	36.45	0.94	0.33	6.04	2.01	1.34
Alumine.....						
Acide sulfurique.....	0.60	0.16	trace.	0.09	0.02	0.002
Acide phosphorique...	0.46	0.11	0.07	0.11	0.01	0.001
Silice.....	0.004	0.12	"	0.01	0.001	0.001
Acide carbonique.....	"	"	"	0.11	0.003	0.050
Chlore.....	0.006	0.006	0.02	0.012	0.011	0.001
Partie insoluble dans les acides.....	26.23	4.01	15.62	12.75	6.54	1.520
Azote total.....	1.258	2.159	1.308	0.811	0.734	0.334
Azote à l'état d'ammoniaque.....	0.020	1.740	0.031	0.004	0.006	0.012

Les cendres des mêmes tourbes renfermaient :

	I	II	III	IV	V	VI
Potasse.....	0.53	3.15	0.60	0.45	0.37	0.52
Soude.....	0.31			0.11	0.04	0.025
Magnésie.....	1.90	6.00	0.50	2.67	0.07	0.05
Chaux.....	1.16	trace.	2.44	1.09	0.51	26.40
Peroxyde de fer.....	54.89	16.33	2.00	30.21	23.16	33.63
Alumine.....						
Acide sulfurique.....	0.91	2.79	trace.	0.45	0.23	0.05
Acide phosphorique...	0.70	1.99	0.40	0.56	0.11	0.025
Silice.....	0.006	0.21	"	0.05	0.01	0.025
Chlore.....	0.09	0.10	0.12	0.06	0.03	0.025
Acide carbonique.....	"	"	"	0.57	0.13	1.25
Résidu insoluble dans les acides.....	39.50	69.43	93.94	63.78	75.33	38.00

L'auteur a examiné aussi l'action de l'eau sur ces différents échantillons de tourbe et leur pouvoir absorbant pour l'eau et pour l'ammoniaque.

CHIMIE ANIMALE.

Sur quelques faits relatifs à la fermentation, par M. C. SCHMIDT (1).

L'auteur rappelle que dès 1847, par conséquent longtemps avant la publication du mémoire de M. Pasteur sur les fermentations en 1860 (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 3^e série, t. LVIII, p. 323), il a fait connaître la production de l'acide succinique dans la fermentation du sucre. Ce fait est mentionné par M. Liebig à l'article *Fermentation* du *Dictionnaire de Chimie* (*Handwoerterbuch der Chemie*), t. III, p. 224. « Il est possible que la production de la mannite soit liée à celle de l'acide succinique qui, d'après une lettre particulière de M. Schmidt, de Berprag, a été trouvé et caractérisé par lui dans tous les liquides fermentés. »

A la même époque l'auteur a aussi montré, contrairement à l'opinion accréditée par Thenard, que la levûre subit une augmentation et non une perte de poids pendant la fermentation. Du reste, M. Pasteur cite ce fait en mentionnant un passage du *Traité de Chimie* de M. Regnault, t. IV, p. 185, 4^e édition : « On a reconnu que la levûre augmente du quart de son poids environ. » J'ignore, ajoute M. Pasteur, où M. Regnault a puisé cette indication contraire aux assertions de M. Thenard, mais vraie d'une manière générale.

Recherches physiologiques, par M. BERTHOLD WICKE (2).

Composition des coquilles d'œufs.

	Héron.	Mouette.	Faisan.	Oie.	Poule domestique.	Cass.
Carbonate de chaux	94,60	91,96	93,33	95,26	93,70	94,40
Carbon. de magnésie	0,69	0,76	0,66	0,72	1,39	0,50
Phosphates	0,42	0,83	1,87	0,47	0,76	0,80
Matières organiques	4,30	6,45	4,64	3,55	4,15	4,30
	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 126. [Nouv. sér., t. L.] Avril 1863.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 78. [Nouv. sér., t. XLX.] Janvier 1863.

L'auteur pense que le genre de nourriture n'est pas sans influence sur cette composition.

Composition de la coquille et de l'opercule de l'escargot commun.

	Coquille.	Opercule.
Carbonate de chaux	96,07	86,75
Carbonate de magnésie	0,98	0,96
Phosphates terreux	0,85	5,36
Phosphate ferrique		0,16
Silice	1,15	0,85
Matières organiques	0,95	0,42
	100,00	100,00

La différence qui existe dans la composition de ces deux portions de la coquille est digne d'attention.

Composition des os de poissons.

	Armure osseuse de l'esturgeon.
Carbonate de chaux	3,42
Carbonate de magnésie	0,22
Phosphates terreux	47,37
Phosphate ferrique	0,10
Chlorure de sodium	1,18
Chlorure de potassium (1)	0,18
Sulfate de soude	0,41
Matières organiques	47,42
	100,00

	Osselets de l'ouïe du cabillaud.
Carbonate de chaux	90,03
Carbonate de magnésie	0,22
Phosphates terreux	0,84
Sulfate de chaux	0,20
Matières organiques	8,92
	100,00

Sur la composition des dépôts d'urates qui se forment dans l'urine normale, par M. BENGE JONES (1).

Ces dépôts sont formés, d'après Prout, d'urate d'ammoniaque, et, d'après M. Heintz, d'urate de soude; néanmoins le dernier chimiste y a toujours trouvé de l'ammoniaque, ainsi que de la potasse, de la chaux

(1) La présence de sels alcalins a déjà été observée par M. de Bibra.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 201. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 153. 1863. N° 3.

et de la magnésie; la quantité de cendres s'élève de 3 à 8 %. D'après M. Scherer, ces dépôts renferment 80,02 à 82,89 % d'acide urique.

L'auteur y a trouvé quelquefois des cristaux microscopiques d'acide urique; toujours des urates alcalins et de l'ammoniaque, et très-souvent de l'oxalate de chaux. La composition centésimale de ces dépôts uriques est la suivante :

	I.	II.	III.
Acide urique	94,36	91,06	92,11
Potassium	3,15	3,78	5,06
Sodium	1,11	1,87	1,20
Ammonium	1,36	3,36	1,61

Ces dépôts, lorsqu'ils ne contiennent pas dans l'origine des cristaux d'acide urique libre, sont tout à fait amorphes; mais lorsqu'on les lave à l'eau froide, il y a de l'acide mis en liberté, comme on le constate aisément à l'aide du microscope. L'analyse de ces dépôts fait voir qu'ils contiennent plus d'acide urique qu'il n'en faut pour former des urates acides, et que cet excès d'acide est retenu avec assez peu d'énergie pour être enlevé par l'eau froide.

Pour confirmer ces résultats, l'auteur a cherché à produire directement des urates alcalins à grand excès d'acide.

Lorsqu'on dissout de l'acide urique dans du phosphate de soude ordinaire, on obtient, par le refroidissement, un dépôt amorphe qui, traité par l'eau froide, donne des cristaux d'acide urique. On obtient un dépôt analogue en faisant dissoudre de l'acide urique dans de la soude ou de la potasse, et ajoutant ensuite de l'acide acétique jusqu'à faible réaction acide. L'analyse du sédiment potassique a donné 79,44 d'acide urique et 18,46 de potassium, ce qui correspond sensiblement à la composition d'une combinaison d'acide urique et d'urate acide de potasse, combinaison qui serait une sorte de tétra-urate de potasse (80,99 d'acide urique et 19,01 de potassium); l'eau le décompose en mettant en liberté de l'acide urique. On peut donc considérer ce sédiment, ainsi que ceux de l'urine, comme formé de tétra-urates.

La différence que présentent ces résultats, avec ceux du docteur Prout et de M. Heintz, tient à ce que les différents urates n'existent pas dans les dépôts urinaires dans des rapports constants; tantôt c'est l'urate d'ammoniaque qui domine, tantôt l'urate de potasse ou l'urate de soude.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

De la mesure des températures élevées, par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST (1).

Dans un mémoire récent (2), M. Edmond Becquerel est arrivé, dans la mesure des températures élevées, à des nombres très-différents de ceux qu'avaient obtenus MM. H. Deville et Troost. Ainsi,

	M. Becquerel.	MM. Deville et Troost.	Différence.
Point d'ébullition du cadmium	746°,3	860°	113°,7
— zinc	932°,0	1040°	108°,0

MM. Deville et Troost ont trouvé la cause de ces différences dans l'emploi des vases pyrométriques en platine dont M. Becquerel a fait usage. A ces hautes températures, ce métal est extrêmement poreux, comme les auteurs le montrent dans les expériences suivantes :

Ils prennent un tube de platine extrait d'un lingot bien travaillé qu'on emboutit et qu'on passe à la filière, de manière à obtenir un tube très-sain, très-homogène et dépourvu de soudure. On introduit ce tube dans un autre tube en porcelaine de Bayeux, plus large et moins long, et l'on ferme l'espace annulaire compris entre eux au moyen de bons bouchons de liège. Cet espace rempli de fragments de porcelaine est traversé par un courant d'hydrogène sec. Dans le tube en platine, fermé par deux bouchons en caoutchouc, on fait passer de l'air parfaitement desséché. Le système est introduit dans un fourneau alimenté d'air et chauffé avec le charbon des cornues à gaz.

Ainsi, l'air et l'hydrogène circulent séparés par une cloison continue et intacte de platine. A la température ordinaire, l'air recueilli à la sortie du tube de platine possède la composition normale.

Mais si l'on élève lentement la température, l'air perd peu à peu son oxygène et dans le tube abducteur il se condense de l'eau dont la proportion augmente avec la température. Enfin, quand celle-ci est

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 977 (1863).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e sér., T. LXVIII, p. 49.

arrivée à 1100° (estimation des auteurs), le tube de platine qui reçoit de l'air sec ne fournit plus que de l'azote et de l'eau qu'on peut doser dans un tube à dessiccation taré. L'hydrogène qui sort de l'espace annulaire est toujours pur, mais il devient beaucoup moins abondant. Si l'on ferme le robinet qui amène l'hydrogène, la porosité du tube est assez grande pour que l'hydrogène traverse encore les parois du tube en platine et un vide presque complet se produit dans l'espace annulaire.

En remplaçant l'air sec par de l'acide carbonique sec, on recueille, en même temps que ce dernier gaz, une grande quantité d'oxyde de carbone et d'hydrogène et il se forme de l'eau.

Dès lors on s'explique pourquoi les températures déterminées par M. Becquerel sont inférieures de 100° environ à celles qu'ont obtenues les auteurs. Cette porosité du platine l'empêche peut-être de conserver les gaz à haute température et à haute pression; mais c'est surtout un effet d'endosmose qui sollicite, malgré une pression contraire, les gaz du foyer à entrer en contact avec l'air du pyromètre.

MM. Deville et Troost se servent, pour leurs déterminations, d'un procédé direct, indépendant de toute hypothèse, exempt de cause capitale d'erreur : ils opèrent la mesure sous la même pression d'un volume d'air pris successivement à 0°, puis à la température qu'on veut mesurer, et enfermé dans des vases de porcelaine de Bayeux (dont la dilatation est connue) vernissés intérieurement, imperméables et absolument rigides à cette température, puisqu'ils y tiennent le vide absolu et qu'ils sont fort éloignés de leur point de fusion et de ramollissement. Ces vases, traversés jusqu'au rouge naissant par un courant d'air sec, sont fermés, à la fin de l'expérience, avec un petit bouchon en porcelaine, fondu ensuite avec un chalumeau à gaz oxy-hydrogène. Les seules erreurs possibles portent sur l'observation de la pression barométrique, de la température ambiante, enfin du volume du gaz mesuré dans un tube gradué. Quant à cette lecture, une erreur très-grossière et inacceptable d'un centimètre cube (les ballons en contiennent 300 à 330) n'influerait pas bien sensiblement sur les résultats.

De la densité des vapeurs à des températures très-élevées,
par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST (1).

Les nombres fournis par l'expérience sont comparés aux densités de vapeurs théoriques, calculées en effectuant le produit de la densité de

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 891 (1863).

hydrogène 0,0693 par l'équivalent du corps simple ou composé que l'on considère. Lorsque ce produit doit être doublé pour devenir égal ou à-peu près égal à la densité observée, on dit que l'équivalent représente un volume de vapeur. Lorsque ce produit doit être multiplié par 1, 1/2, 1/4, on dit que l'équivalent représente 2, 4 ou 8 volumes de vapeur.

1° Corps dont l'équivalent représente 1 volume de vapeur :

	Température.	Densité	
		observée.	calculée.
Oxygène	0°	1,1056	1,108
Soufre	860°	2,23	2,22
Id.	1040°	2,23	"
Sélénium	1420°	5,68	5,54
Tellure	1390°	9,00	8,93
Id.	1439°	9,08	"
Phosphore	vers 500°	4,35	4,29
Id.	1040°	4,50	"
Arsenic	vers 584°	10,60	10,53
Arsenic	860°	10,20	"

Le soufre et le sélénium possèdent, à l'état de vapeur, un coefficient de dilatation très-rapidement variable entre certaines limites avec température.

Voici les nombres qui ont servi à constater le fait pour le sélénium :

Température.	Densité		Rapport.
	observée.	calculée.	
860°	7,67	5,54	1/3
1040°	6,37	"	7/6
1420°	5,68	"	102/100

2° Corps dont l'équivalent représente 2 volumes :

	Température.	Densité observée.
Chlorure de tantale	350°	9,6
Chlorure de niobium	350°	10,9

3° Corps dont l'équivalent représente 4 volumes :

	Température.	Densité	
		observée.	calculée.
Sulfhydrate neutre d'ammoniaque	99°,5	1,26	1,18
Acide sulfurique monohydraté	440,0	1,74	1,70

Le sulfhydrate d'ammoniaque résulte de la combinaison de 4 volumes d'ammoniaque et de 2 volumes d'acide sulfhydrique. D'après la règle de Gay-Lussac, ces volumes doivent se condenser en 4; c'est ce que l'expérience confirme.

4° Corps dont l'équivalent représente 8 volumes :

	Température.	Densité	
		observée.	calculée.
Chlorhydrate d'ammoniaque	350°	1,01	0,93
Id. id.	1040°	1,00	"
Bromhydrate d'ammoniaque	440°	1,67	1,70
Id. id.	860°	1,71	"
Iodhydrate	440°	2,59	2,50
Id.	860°	2,78	"
Bisulfhydrate	56°,7	0,89	0,88
Cyanhydrate	100°	0,79	0,76
Chlorhydrate d'éthylamine	350°	1,44	1,41
Chlorhydrate d'aniline	350°	2,19	1,83
Chlorure d'ammonium et de mercure $\text{HgCl}, \text{AzH}^4\text{Cl}$	440°	3,50	3,25

Toutes les substances complexes qui donnent 8 volumes de vapeur résultent de l'union de 4 volumes de l'un des composés avec 4 volumes de l'autre sans condensation.

Suivant M. Deville, les éléments de ces substances ne se séparent pas au moment où l'on en prend la densité de vapeur, et leur équivalent ne représente pas 4 volumes de vapeur. (*Comptes rendus*, t. LV, p. 733.)

Voici quelques expériences en vue de prouver ce fait :

1° Le sel ammoniac ne se décompose pas à la température où l'ammoniaque est en grande partie décomposée. Deux tubes de porcelaine, l'un bouché à une extrémité et contenant du sel ammoniac, l'autre traversé par un courant d'ammoniaque ont été chauffés tous deux, côte à côte, dans un fourneau.

Tandis que la vapeur du sel ammoniac ne manifestait aucune trace de décomposition, les gaz sortant du tube, traversé par l'ammoniaque, contenaient :

Ammoniaque non décomposée	53,2
Azote et hydrogène	46,8
	100,0

A une température plus élevée, le tube à sel ammoniac a laissé dégager des gaz composés de :

	Observé.	Calculé.
Acide chlorhydrique	32,0	32,2
Hydrogène	49,4	50,1
Azote	18,6	16,7
	100,0	100,0

Au même moment, le gaz ammoniac fournissait :

Gaz ammoniac	24,2
Hydrogène et azote	75,8
	100,0

La température était voisine de 1100°, car en essayant de prendre la densité du chlorhydrate d'ammoniaque, les auteurs ont obtenu :

	Température.	Capacité du ballon.	Gaz resté dans le ballon.	Sel ammoniac resté dans la vapeur.
A	1075	303 ^{cc} ,0	30 ^{cc} ,0	"
B	1080	309 ^{cc} ,8	36 ^{cc} ,1	25 %

Les gaz restés dans les ballons avaient la composition suivante :

	Observé.		Calculé.
	A.	B.	
Hydrogène	49	75,2	75,0
Azote	49	24,8	25,0
Oxygène	2	"	"
	100,0	100,0	100,0

Un mélange d'acide chlorhydrique, d'azote et d'hydrogène gazeux, passant à travers un tube porté au rouge sombre, ne produit pas de sel ammoniac, même quand on y place de la mousse de platine. Il est donc impossible d'admettre que le sel ammoniac se soit décomposé, puis reconstitué dans les ballons à densités.

Mêmes résultats avec le bromhydrate et l'iodhydrate d'ammoniaque.

2° L'équivalent du cyanhydrate d'ammoniaque qui se forme, comme on sait, aux températures les plus élevées, fournit 8 volumes de vapeur à 100°. D'ailleurs, s'il se décomposait, il ne produirait pas un mélange d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque qui, l'un et l'autre, se détruisent bien avant le cyanhydrate.

3° Le chlorhydrate d'éthylamine s'est décomposé en très-petites proportions dans les ballons à densités en éther chlorhydrique et en ammoniaque. Ces gaz ne se recombinaient pas dans les circonstances où les auteurs se sont placés.

Sur les densités de vapeur, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

L'auteur discute les expériences de M. Pébal sur le sel ammoniac et celles de MM. Wanklyn et Robinson sur le perchlorure de phosphore et l'acide sulfurique monohydraté, et il interprète ces expériences au moyen du langage introduit dans la science par M. Graham. La décom-

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 731 (1863).

position de ces corps n'est pas *spontanée*, mais il faut l'attribuer à la *diffusion*, dans les gaz, de vapeurs dont les éléments possèdent un *pouvoir diffusif* différent. Suivant M. Deville, les expériences des auteurs précédents ne prouvent pas que le sel ammoniac, le perchlorure de phosphore et l'acide sulfurique soient décomposables dans *leur propre vapeur* aux températures auxquelles ils ont agi sans l'intervention de la *force* qui intervient dans les expériences de M. Graham. M. Deville admet qu'il n'y a pas *dissociation spontanée* du sel ammoniac à la température à laquelle sa densité de vapeur correspond à 8 volumes. L'expérience suivante lui paraît lever tous les doutes à ce sujet :

Dans une enceinte chauffée à 350° par la vapeur de mercure, on introduit un thermomètre à air, puis on fait arriver rapidement par deux tubes distincts deux courants gazeux de même vitesse, l'un d'acide chlorhydrique et l'autre d'ammoniaque. Au moment où les gaz se combinent l'air sort brusquement du thermomètre à air; si l'on ferme sa tige au moment où le dégagement de vapeurs est suffisamment abondant, on voit que la température de l'enceinte a été portée à 394°,5 malgré le refroidissement incessant déterminé par les vapeurs de mercure bouillant qui ramènent constamment à 350° les parois de l'enceinte. Ainsi, non-seulement le sel ammoniac ne se décompose pas à 394°,5 (M. Pébal avait opéré à une température inférieure à celle-là), mais ses constituants s'unissent à cette température avec dégagement de chaleur, chaleur bien plus considérable sans doute que ne peuvent le faire supposer les nombres cités plus haut. Or, la densité de vapeur du sel ammoniac, prise à 350° dans le bain de vapeur de mercure, est égale à 1,00. Le calcul exige 0,93 en admettant que l'équivalent fournisse 8 volumes de vapeur.

Recherches sur les densités de vapeurs anormales,
par M. Aug. CAHOURS (1).

Chacun sait qu'en 1845, l'auteur a fait voir que les vapeurs de certains liquides ne se comportaient à la manière des gaz permanents qu'à des températures de beaucoup supérieures à celles de leur point d'ébullition, de telle sorte qu'on obtient pour certains corps, tels que l'acide acétique monohydraté, par exemple, une densité de vapeur anormale en opérant à une trentaine de degrés au-dessus du point d'ébullition de la substance. Il revient aujourd'hui sur cette circonstance en se posant cette question : « Ne pourrait-on pas attribuer cette

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 900 (1863).

anomalie à ce qu'à des températures rapprochées de celle de l'ébullition du liquide et de sa transformation en un fluide aériforme, une portion de ce liquide reste en dissolution dans la vapeur et vient par suite augmenter le nombre qui représente la densité? »

Lorsqu'on substitue à l'hydrogène de l'acide acétique $\text{C}^{\text{H}^3\text{O}^2}_{\text{H}}\text{O}^2$, en dehors du radical, des corps susceptibles d'engendrer des produits volatils, les dérivés ne présentent plus d'anomalie. Exemple, les acétates de méthyle, d'éthyle, d'amyle, l'acide acétique anhydre :

Noms des composés.	Température d'ébullition.	Température de la détermination.	Densité trouvée.	Densité calculée.
Acétate de méthyle	58°	77°	2,593	2,585
— d'éthyle	74	98	3,087	3,079
— d'amyle	125	148	4,602	4,558
Acide acétique anhydre.	137° à 138°	132	3,673	3,562
		172	3,580	»
		185	3,563	»
		228	3,534	»
		242	3,487	»
		255	3,489	»

Remplace-t-on au contraire une molécule d'hydrogène dans le radical acétyle, l'anomalie reparait, quoique moins marquée que pour l'acide normal. Exemple, l'acide monochloracétique :

Nom du composé.	Température d'ébullition.	Température de la détermination.	Densité trouvée.	Densité théorique.
Acide monochloracétique.	188°	203°	3,810	3,278
		208	3,762	»
		222	3,559	»
		240	3,445	»
		261	3,366	»
		270	3,283	»

Si l'on remplace l'oxygène en dehors du radical, l'anomalie reparait, mais d'une manière moins marquée.

	Température d'ébullition.	Température de la détermination.	Densité trouvée.	Densité théorique.
Acide thiacétique.	93° à 95° incolore	110°	2,936	2,634
	» » incolore	115	2,889	»
	» » jaune	131	2,778	»
	» » rougeâtre	138	2,734	»
	» » rouge-brun	151	2,864	»

L'auteur a essayé de préparer l'acide éthylacétique afin de voir ce que produirait l'introduction dans le radical d'un corps tel que l'éthyle dont la fonction chimique est analogue à celle de l'hydrogène ; mais il n'est pas arrivé à produire ce composé.

Lorsqu'on met l'acide chlorhydrique en présence de l'essence de térébenthine, de l'amylène, etc., 4 volumes de ces carbures s'unissent, à la manière de l'ammoniaque, à 4 volumes d'acide chlorhydrique pour former des composés neutres comme le sel ammoniac.

On devait s'attendre à voir ces combinaisons produire 8 volumes de vapeur, comme cela arrive pour le sel ammoniac; il n'en est rien; elles représentent 4 volumes :

Noms des composés.	Température d'ébullition.	Température de la détermination.	Densité trouvée.	Densité calculée.
Chlorhydrate d'essence de térébenthine	» »	237°	6,121	6,050
Chlorhydrate d'amylène	» »	244	6,045	
Chlorhydrate de caproylène	85° à 90°	141	3,750	3,721
Chlorhydrate de caprylène	108° à 112°	162	4,256	4,214
Chlorhydrate de caprylène	155° à 160°	196	5,311	5,200

M. Cahours explique cette différence en disant que dans le contact de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, corps doués de propriétés antagonistes, mais dans lesquels la saturation est satisfaite, il y a, pour ainsi dire, simple juxtaposition des deux composés binaires mis en présence, chacun conservant dans la combinaison ses propriétés constitutives.

L'acide chlorhydrique, au contraire, en présence de l'amylène et de ses homologues dans lesquels le carbone n'a pas atteint la limite de saturation, tend à produire des composés de la forme $C^2=H^2=X^2$, X^1 pouvant remplacer un corps simple tel que H^2, Cl^2, Cy^2 ou leur équivalent HCl, HBr , etc.; et ce qui le prouve, suivant l'auteur, c'est que le chlore, le brome, etc., ne sont pas accusés dans ces composés par les réactifs ordinaires : en résumé, ces corps ne sont pas, à proprement parler, des *chlorhydrates*, des *bromhydrates*.

L'auteur a essayé de prendre la densité de vapeur de l'acétate d'ammoniaque; il n'a pu y parvenir parce que ce sel se détruit déjà vers 200° et donne de l'acétamide.

Les autres sels ammoniacaux formés par les oxacides fournissent des résultats semblables.

Sur l'absorption des gaz par le charbon, par M. A. SMITH (1).

On savait déjà que le charbon, plongé au contact de l'air atmosphérique, absorbe plus d'oxygène que d'azote. L'auteur a montré que,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Supplément, t. II, p. 262.

pendant un certain temps, il n'y a pas du tout d'azote absorbé, mais uniquement de l'oxygène. Un phénomène analogue se produit avec un mélange d'oxygène et d'hydrogène. Mais il y a des limites à cette action ; lorsqu'on introduit dans de l'azote, un charbon saturé d'oxygène, une portion de l'oxygène se dégage pour être remplacée par de l'azote.

A la suite de ces observations, M. Smith expose les raisons qui lui font admettre que l'attraction physique, qui se manifeste par la cohésion, ne diffère pas des attractions chimiques. D'après lui, les corps hétérogènes sont doués d'une tendance à la combinaison et s'attirent ; mais le résultat final, la combinaison, n'est pas toujours possible et c'est là seulement ce qui différencie les phénomènes physiques des phénomènes chimiques, les uns étant le résultat complet, les autres, le résultat incomplet de l'attraction.

Lorsqu'on introduit un fragment de charbon saturé d'azote dans un tube rempli d'oxygène sur la cuve à mercure, on voit d'abord le volume augmenter. Une partie de l'azote se dégage et l'oxygène n'est absorbé qu'ensuite. Si le charbon n'est pas saturé d'azote, ce phénomène ne se présente pas.

L'oxygène ne peut pas être chassé du charbon par la chaleur ou par l'eau bouillante ; dans ces circonstances au lieu d'oxygène, le charbon dégage de l'acide carbonique. La combinaison de l'oxygène et du carbone s'opère donc dans ce cas à une température inférieure à celle de l'eau bouillante.

Le charbon animal possède ces propriétés à un degré beaucoup plus élevé que le charbon de bois.

Le charbon de bois, plongé dans l'oxygène pur, absorbe ce gaz pendant un mois, l'acide carbonique pendant un temps très-court seulement, et l'hydrogène plus rapidement encore. L'auteur admet que l'acide carbonique qui prend naissance arrête l'absorption de l'oxygène.

Il considère la plus grande partie de la surface solide du globe, comme un corps poreux dans lequel il se produit continuellement un échange de gaz.

On sait que lorsqu'on éteint un charbon dans le mercure, ce métal pénètre dans les pores du charbon.

L'auteur ne pense pas que cette pénétration soit due uniquement à la pression de l'atmosphère, parce que l'eau prend la place du mercure et amène celui-ci à la superficie du charbon ; c'est donc une action de surface.

De l'activité catalytique dans les substances organiques,

par M. SCHENBEIN (1).

Les substances qui jouissent du pouvoir de développer des phénomènes catalytiques sont tellement répandues, soit dans les végétaux soit dans les animaux, qu'on peut dire que les deux règnes des êtres organisés en sont pénétrés.

Les semences et les racines de toutes les plantes que j'ai examinées contiennent des substances catalysantes. La germination est si intimement liée à la présence d'une substance de cette espèce, que tout moyen qui annule l'activité catalytique fait aussi disparaître le pouvoir de germer que possédait la substance.

CHIMIE MINÉRALE.**Sur quelques nouveaux faits relatifs au chlore, au brome et à l'iode;**

par M. SCHENBEIN (2).

Iode. Lorsqu'on ajoute 3 volumes d'une solution concentrée de bi-chlorure de mercure à 100 volumes d'une solution aqueuse d'iode, on obtient un mélange jaunâtre qui perd de l'iode à la température ordinaire, mais qui ne bleuit pas l'amidon, si ce n'est après addition de ClH , BrH ou IH , ou après addition d'un sel haloïde. Si l'on ajoute beaucoup de sublimé, la décoloration est complète, mais le mélange bleuit encore l'amidon par l'addition d'un chlorure tel que NaCl . Des faits analogues s'observent avec l'azotate mercurique.

Une solution aqueuse d'iode, complètement décolorée par la potasse, possède encore la propriété de bleuir l'amidon, lorsqu'on ajoute un sel haloïde, ou bien du sucre de canne ou de raisin. Cette propriété de l'iode disparaît par l'ébullition, ou après un repos de 24 heures. L'auteur n'explique pas ces faits.

Brome. 100 grammes d'une solution aqueuse de brome, additionnée de $0^{\text{r}},6$ d'azotate mercurique, est incolore et presque inodore, mais n'en possède pas moins le même pouvoir décolorant qu'avant le mélange, comme on peut s'en convaincre à l'aide du sulfate d'indigo;

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1113 (1863).(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 469. 1863. N° 8.

les sels haloïdes ou les hydracides, ajoutés à ce mélange, mettent du brome en liberté; les sels oxygénés sont sans action, quoique leurs acides, ainsi que l'eau oxygénée, produisent la même réaction.

Ce mélange, soumis à la distillation, fournit de l'eau bromée; le résidu possède encore un pouvoir décolorant; si on continue la distillation en ajoutant ClH , on obtient encore du brome, et le résidu est alors sans action sur les couleurs végétales.

Chlore. L'eau chlorée présente avec l'azotate mercurique les mêmes phénomènes que l'eau bromée.

Le chlore en dissolution aqueuse ne produit pas immédiatement tout son effet décolorant; il lui faut pour cela quelques heures; l'effet est immédiat, au contraire, en présence d'acide chlorhydrique qui paraît même exalter cette propriété du chlore; il en est de même de quelques acides, tels que les acides sulfurique, phosphorique, oxalique, tartrique, etc.

L'iode décolore aussi l'indigo; mais l'acide chlorhydrique, loin d'augmenter ce pouvoir, l'amoindrit. Pour que ces expériences réussissent, il faut faire usage d'une solution d'indigo qui ne contienne pas d'acide sulfurique libre. Quant au pouvoir décolorant du brome, il ne paraît pas être modifié par la présence des acides.

Sur le chlorure de brome, par M. SCHENKEL (1).

En mélangeant volumes égaux d'eau de brome à 1 % et d'eau de chlore saturée, on obtient une liqueur jaune pâle qui redevient rouge sous l'influence de certaines substances, telles que le soufre divisé, quelques métaux, le bioxyde d'azote, l'acide sulfureux, l'acide formique, etc., qui se combinent avec le chlore ou sont oxydées sous son influence. L'eau oxygénée agit en se décomposant; il se dégage de l'oxygène et il se forme des acides chlorhydrique et bromhydrique.

L'éther enlève à l'eau le chlorure de brome, et l'on peut alors produire avec la dissolution étherée les différentes réactions qui ont lieu avec la solution aqueuse.

Sur la dissociation de l'acide carbonique, par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (2).

L'auteur rappelle d'abord qu'il appelle *dissociation* la décomposition des corps sous l'influence de la chaleur seule, toutes les fois que ce

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXVIII, p. 483. 1863. N° 8.

(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 729 (1863.)

phénomène se produit partiellement et à une température inférieure à celle qui correspond à la destruction *absolue* du composé ou plutôt à sa réduction *complète* en ses éléments.

La transformation d'un composé en un mélange de corps moins complexes ou de corps simples est assimilable à un véritable changement d'état. Tout se passe pour la combinaison, comme dans la condensation des vapeurs, en vertu d'une perte de chaleur latente invariable; tout se passe dans la décomposition *complète*, comme dans l'ébullition des liquides, en vertu d'une absorption de chaleur latente, constante pour chaque composé; enfin la dissociation est comparable à l'évaporation d'un liquide au-dessous de son point d'ébullition.

Le phénomène est incomplet dans l'un et l'autre cas, la quantité varie avec la température et le milieu, et M. Deville appelle *tension de dissociation* la quantité d'un corps qui se décompose dans sa propre vapeur comparée à la masse totale soumise à l'action de la chaleur.

Dissociation de l'acide carbonique. On prend un tube de porcelaine et l'on y fait entrer un autre tube de porcelaine plus étroit et rempli de fragments de porcelaine. Cet appareil, entouré d'un tube de fer ~~laid~~ avec de l'argile, est porté à une température que l'auteur évalue à 1300° environ. Il est traversé par un courant d'acide carbonique pur. Les gaz se rendent sur une cuve en porcelaine pleine de potasse concentrée où plongent de longs tubes fermés par un bout et dans lesquels on recueillera les gaz pour les séparer en même temps de l'acide carbonique en excès.

Quand l'appareil est bien chaud, l'acide carbonique qui s'en échappe avec une vitesse de 7^h,83 à l'heure, cesse d'être entièrement absorbé et l'on recueille en même temps 20 à 30 centimètres cubes d'un gaz fortement explosif qui renferme :

Oxygène	30,0
Oxyde de carbone	62,3
Azote	7,7
	100,0

Si l'on fait passer la même quantité d'acide carbonique à travers la dissolution aqueuse de potasse de la cuve, on obtient, au bout du même temps, 1^{cc},4 de gaz renfermant :

Oxygène	14
Azote	86
	100

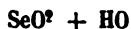
ce qui explique la présence accidentelle de l'azote dans les produits de la dissociation.

Sur l'hydrate d'acide sélénieux, par M. E. WEBER (1).

Dans son *Traité de Chimie*, Berzélius dit qu'il se sépare d'une solution concentrée et chaude d'acide sélénieux, des prismes striés constituant un hydrate de cet acide.

L'auteur a préparé ces cristaux ; ils sont déliquescents à l'air humide, efflorescents dans l'air desséché par l'acide sulfurique ; ils fondent, lorsqu'on les chauffe, et perdent leur eau de cristallisation.

Ils renferment



Sur les combinaisons de quelques chlorures métalliques avec l'acide azoteux et l'acide chlorazoteux, par M. E. WEBER (2).

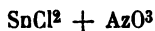
Les vapeurs rutilantes qui se dégagent lorsqu'on chauffe de l'azotate de plomb soigneusement desséché, sont absorbées par les chlorures d'étain, de titane, de fer et d'aluminium.

Le bichlorure d'étain et le chlorure de titane forment, avec dégagement de chaleur, un corps jaune solide qui se fixe sur les parois du vase. Pour obtenir ce corps pur, il faut refroidir le vase, détacher le produit formé des parois et le broyer au fond du vase, puis faire arriver une nouvelle quantité de vapeurs hypoazotiques, jusqu'à ce que la masse ne répande plus de fumées blanches. Dès qu'on voit les vapeurs rouges se maintenir au-dessus de la matière jaune, la réaction est terminée.

Le produit forme des croûtes jaunes et dures, qui ne fument que très-peu à l'air lorsqu'elles ne renferment pas de chlorure libre, et qui se dissolvent entièrement dans l'eau avec dégagement de bioxyde d'azote. Quand on le chauffe, il se volatilise partiellement ; il se sépare de l'oxyde et il se forme un sublimé jaune qui paraît être un mélange de la substance primitive avec une autre qui sera décrite plus loin.

Le chlorure d'aluminium n'absorbe les vapeurs hypoazotiques qu'à l'aide d'une douce chaleur. Lorsqu'on chauffe le produit, il se décompose en partie.

Le produit de l'action des vapeurs hypoazotiques sur le bichlorure d'étain renferme à peu près 1 équivalent d'acide azoteux, pour 1 équivalent de chlorure



(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxviii, p. 479.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxviii, p. 471. 1863. N° 3. Voir à ce sujet la note de M. Hampe insérée dans ce volume, p. 406.

L'oxygène a été dosé en faisant réagir une quantité pesée du corps sur du sulfate de protoxyde de fer, dans une atmosphère d'acide carbonique; on chauffe d'abord doucement et l'on fait ensuite passer un courant d'acide carbonique, en maintenant la liqueur à l'ébullition, pour chasser le bioxyde d'azote; on titre enfin le protoxyde de fer restant, au moyen du permanganate de potasse.

Le corps analogue renfermant du titane est bien plus facilement décomposable et a donné à l'analyse des résultats encore moins satisfaisants.

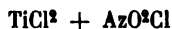
On obtient une autre série de combinaisons en faisant absorber par les chlorures les vapeurs qui se dégagent de l'eau régale concentrée lorsqu'on la chauffe, ces vapeurs étant soigneusement desséchées. Les chlorures d'étain et de titane absorbent ces vapeurs en dégageant une vive chaleur. Le chlorure d'aluminium et le perchlorure de fer ont besoin d'une douce chaleur pour se combiner avec les vapeurs chlorazoteuses.

Les produits obtenus diffèrent essentiellement de ceux que fournit l'action de l'acide hypoazotique sur les chlorures. Ils sont volatils sans décomposition, cristallisent par sublimation et présentent une composition constante. L'eau les dissout avec dégagement de bioxyde d'azote; ils ne fument pas à l'air, mais sont fortement déliquescents.

La combinaison de bichlorure d'étain avec l'acide chlorazoteux est jaune, mais d'une couleur plus claire que la première combinaison stannique. Elle est volatile sans décomposition et forme par sublimation des cristaux octaédriques d'un vif éclat. L'analyse en a été faite par les mêmes procédés; les résultats obtenus conduisent à la formule



Le produit titané analogue est d'un jaune citron foncé et ses cristaux sublimés sont remarquables par leurs irisations. Il contient



Le chlorure d'aluminium, chauffé dans les vapeurs bien desséchées fournies par l'eau régale concentrée, fond et donne naissance à un produit peu coloré, assez fusible, volatil, décomposable par l'eau, et renfermant



Il en est de même du perchlorure de fer; la combinaison formée renferme



Elle est très-déliquescence, volatile sans décomposition, à l'abri de l'air, très-fusible et se prenant par le refroidissement en masse cristalline.

Le chlorure de silicium ne se comporte pas comme les chlorures précédents, mais bien comme le chlorure d'arsenic. Il ne se combine ni avec l'acide azoteux, ni avec l'acide chlorazoteux.

Le bichlorure d'étain n'absorbe pas le bioxyde d'azote, comme l'a indiqué anciennement M. Kuhlmann. Dans l'expérience faite par ce chimiste, l'accès de l'air atmosphérique n'avait probablement pas été suffisamment évité.

Sur les émanations à gaz combustibles qui se sont échappées de la lave de 1794 à Torre del Greco, lors de l'éruption du Vésuve en 1861, par MM. Charles **SAINTE-CLAIRE DEVILLE**, Félix **LE BLANC** et F. **FOUQUÉ** (2^e partie) (1).

Dans une première communication (2), les auteurs avaient fait connaître les résultats de leurs analyses eudiométriques sur le gaz recueilli en 1861 aux fissures de la lave de 1794 et rapporté au laboratoire du Collège de France. Outre l'hydrogène protocarboné constaté sur les lieux par MM. Ch. Sainte-Claire Deville et Fouqué, les trois auteurs avaient signalé dans le résidu gazeux non absorbable par la potasse et combustible, l'existence de l'hydrogène libre mêlé à l'hydrogène protocarboné.

Les auteurs publient actuellement l'ensemble de leurs analyses. Leur tableau présente pour sept époques (18 décembre 1861 au 7 mars 1862) auxquelles les gaz ont été recueillis et étudiés sur les lieux, et pour les trois stations (bord de la mer, 10 à 20 mètres du rivage et 200 mètres environ du rivage) les trois données suivantes : rapport de l'acide carbonique à la somme des autres gaz, et dans la partie inabsorbable par la potasse, rapport de C^2H^4 à H et rapport de O à Az.

		Au bord de la mer.	A 10 ou 20 mètres du rivage.	A 200 mètres du rivage.
18 déc. 1861.	CO_2 %	»	59,53	»
	C^2H^4 : H	»	1 : 2,3	»
	O : Az	»	27,16 : 72,84	»
23 déc. 1861.	CO_2 %	95,36	38,61	»
	C^2H^4 : H	1 : 3,07	1 : 2,60	1 : 1,45
	O : Az	21,59 : 78,41	25,57 : 74,48	(18,21 : 81,79)?

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1185 (1863).

(2) Voyez pour la 1^{re} partie, *Comptes rendus*, t. LV, p. 75 (1862); et *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 340 (1862).

		Au bord de la mer.	A 10 ou 20 mètres du rivage.	A 200 mètres du rivage.
1 ^{er} janv. 1862.	CO ²	95,95	84,72	44,38
	C ² H ⁴ : H	»	»	1 : 2,44
	O : Az	»	»	28,70 : 71,30
17 janv. 1862.	CO ²	96,16	»	»
27 janv. 1862.	CO ²	96,86	83,75	37,36
5 fév. 1862.	CO ²	97,65	86,00	»
7 mars 1862.	CO ²	98,17	»	»

On peut remarquer que, du 23 décembre 1861 au 7 mars 1862, la proportion relative d'acide carbonique dans le gaz recueilli au même point, au bord de la mer, avait une tendance à s'accroître. Quant à la proportion d'acide carbonique, qui paraît diminuer à mesure qu'on s'éloigne du rivage, les auteurs ne se croient pas en droit de rien conclure, le gaz ayant eu à traverser une colonne d'eau, d'autant plus élevée qu'on s'éloignait davantage du rivage.

Le rapport C²H⁴ : H a varié avec le temps pour un même point.

Il a varié aussi à un même moment avec la distance au rivage.

En discutant leurs analyses, les auteurs attribuent la présence de l'oxygène en petite quantité, et celle de l'azote, à l'introduction accidentelle d'air.

Cet air leur a paru étranger en réalité aux émanations naturelles et emprunté non à l'atmosphère mais aux gaz tenus en dissolution dans les eaux de la mer et déplacés par l'acide carbonique. En effet, le tableau donne pour quatre échantillons sur cinq, entre l'oxygène et l'azote, un rapport supérieur à celui 21 : 79 et qui atteint même 29 : 71. On sait que l'air dissous dans les eaux en libre contact avec l'atmosphère, est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique.

Une seconde partie du travail des auteurs a pour objet l'analyse des gaz qui s'échappaient de la lave encore chaude de 1861 ou des orifices d'émanations qui entouraient les divers cratères actifs. Les résultats ont confirmé en tout point ceux qui ont été obtenus dans les analyses des gaz de l'éruption de 1855, soit sur les lieux, soit dans le laboratoire, et qui se trouvent consignés dans les *Comptes rendus* (quatrième, cinquième et sixième lettre à M. Elie de Beaumont) et dans le mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LII, p. 5, par MM. Ch. Saint-Claire Deville et Félix Leblanc (1).

(1) Dans notre voyage en Toscane pour étudier les émanations qui amènent l'acide borique à la surface du sol, nous avons démontré les premiers, M. Ch. Deville et moi, la présence dans les gaz d'une petite quantité de gaz combustible constitué par un mélange de gaz des marais et d'hydrogène libre (*Comptes rendus*, t. XLVII, p. 317).

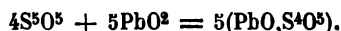
Sur les réactions et la génération des acides de la série thionique, par MM. G. CHANCEL et E. DIACON (1).

Acide pentathionique. La décomposition des hyposulfites par les acides fournit, outre du soufre et de l'acide sulfureux, de l'acide pentathionique. Dans certains cas même, on obtient ce dernier acide à l'état de pureté; c'est ce qui arrive en décomposant l'hyposulfite de baryte par l'acide sulfurique dilué.

L'acide sulfhydrique décompose lentement l'acide pentathionique en donnant un dépôt de soufre. Le monosulfure de potassium donne dans ces conditions du soufre et de l'hyposulfite.

La potasse détermine dans ses dissolutions un précipité presque immédiat de soufre, tandis qu'elle est sans action sur l'acide tétrathionique.

Le bioxyde de plomb transforme à chaud l'acide pentathionique en acide tétrathionique



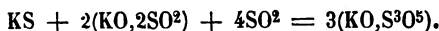
Acide tétrathionique. On obtient facilement le tétrathionate cuivreux en faisant réagir l'hyposulfite de baryte sur le sulfate de cuivre. Ce sel, peu stable, se transforme, surtout par l'ébullition, en sulfure de cuivre et en acide sulfurique; le tétrathionate cuivrique n'éprouve rien de semblable.

On obtient encore cet acide en ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique à un mélange d'hyposulfite de plomb et de bioxyde de plomb tenus en suspension dans l'eau.

Le monosulfure de potassium donne avec les sels de cet acide un dépôt de soufre avec formation d'hyposulfite.

Cet acide ne donne pas de sulfure de cuivre par ébullition avec le sulfate de cuivre. La potasse n'y détermine pas de précipité de soufre. Le bioxyde de plomb est sans action sur lui.

Acide trithionique. On peut le préparer rationnellement par les réactions indiquées dans l'équation :



On transforme 2 parties de potasse en bisulfite, on prépare par la méthode connue du monosulfure de potassium avec une autre partie de cet alcali et on verse rapidement le bisulfite dans le monosulfure en agitant continuellement. On fait ensuite passer dans la liqueur de

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 710.

l'acide sulfureux jusqu'à refus. On évapore le liquide dans des vases plats, on reprend par de l'eau à 60° environ, on additionne d'un peu d'alcool, on filtre et on laisse refroidir; le sel cristallise en petits prismes.

Les trithionates donnent, par l'ébullition avec le sulfate cuivrique, du sulfure de cuivre et de l'acide sulfurique.

Le monosulfure de potassium les transforme en hyposulfites sans dépôt de soufre.

L'azotate mercurieux, qui donne des précipités jaunes avec les acides précédents, précipite en noir les trithionates.

De l'influence de l'acide sulfureux sur le pouvoir décolorant des sels ferriques, des acides chlorique, perchlorique, azotique, chromique et de leurs sels, par M. SCHENBEIN (1).

Les sels ferriques décolorent très-lentement l'indigo; ce pouvoir décolorant est encore diminué par la présence des acides chlorhydrique et sulfurique libres; l'acide sulfureux l'augmente au contraire, de même que l'acide chlorhydrique augmente le pouvoir décolorant de l'eau de chlore. On sait que l'acide sulfureux colore momentanément brun les sels ferriques avant de les décolorer; tant que le mélange conserve sa coloration, il possède la propriété de décolorer l'indigo, et tout ce qui fait disparaître cette coloration enlève cette propriété au mélange; c'est ainsi qu'agit l'acide chlorhydrique. La chaleur seule augmente aussi la coloration des sels ferriques, et cette augmentation de coloration correspond à une plus grande force chimique de l'oxygène, comme cela a lieu aussi pour d'autres combinaisons.

L'acide chlorhydrique est sans action sur l'indigo, ainsi que les sels; mais lorsqu'il est mélangé d'acide sulfureux, la décoloration se fait promptement. La même chose arrive pour l'acide perchlorique.

L'acide chromique très-étendu décolore difficilement l'indigo, mais si l'on y ajoute un peu d'acide sulfureux, la décoloration est rapide.

L'acide azotique très-blanc n'agit pas à froid sur l'indigo, mais il le décolore instantanément lorsqu'il est mélangé d'un peu d'acide sulfureux.

L'oxygène lui-même, qui n'agit pas du tout sur l'indigo, le décolore sous l'influence simultanée de la lumière et de l'acide sulfureux.

Dans toutes ces réactions, l'acide sulfureux n'agit pas directement sur l'indigo; c'est l'oxygène du sel ferrique, etc., qui se porte en partie sur l'acide sulfureux, en partie sur l'indigo.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIX, p. 1 (1863).

Sur la présence des azotites et des azotates dans le règne végétal,
par M. SCHENCKEIN (1).

Les extraits des décoctions de certaines plantes, notamment du *Leonurus taraxacum*, ont la propriété de bleuir l'empois d'amidon ioduré et légèrement acidulé; dans certains cas, cette coloration a lieu immédiatement; dans d'autres, après un temps plus ou moins prolongé. Dans le premier cas, le phénomène est dû à la présence d'azotites; dans le second cas, à la présence d'azotates ramenés peu à peu, par la macération, à l'état d'azotites, par suite d'une action réductrice de certains éléments de la plante. Les acides azotique ou azoteux se trouvent le plus souvent combinés à de l'ammoniaque, quelquefois aux alcalis fixes ou à la chaux.

Quelquefois la décoction cesse de bleuir l'empois d'amidon ioduré, au bout de quelques heures ou après ébullition; mais après un certain temps elle reprend cette propriété, et cela à raison de la production d'une nouvelle quantité d'azotite aux dépens des azotates. Pour le détail des expériences, nous ne pouvons que renvoyer le lecteur au mémoire original.

Action de la magnésie sur les fluorures alcalins,
par M. CH. TISSIER (2).

On sait que la chaux hydratée donne avec le fluorure de sodium de la soude et du fluorure de calcium. Avec la magnésie, au lieu de chaux, il se forme un fluorure double de magnésium et de sodium; aussi, quel que soit l'excès de magnésie employée, on ne transforme en soude que les deux tiers du fluorure; ce sel double a pour formule $(MgFl)^2NaFl$. La cryolithe résiste à peu près complètement à l'action de la magnésie. Le fluorure de magnésium, à son tour, paraît résister à l'action de la chaux.

Sur l'extraction du thallium des dépôts des chambres de plomb et sur quelques combinaisons de ce métal, par M. B. BÖTTGER (3).

M. Böttger a eu occasion de rechercher la présence du thallium dans les dépôts des chambres de plomb d'un certain nombre de fabriques

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 460. 1863. N° 3.

(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 848 (1863).

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 175. [Nouv. série, t. 2.] Mai 1863.

allemandes. Il n'a rencontré ce métal que dans les dépôts d'une fabrique d'acide sulfurique d'Aix-la-Chapelle, où l'on brûle des pyrites provenant de Theux en Belgique; et, en second lieu, dans les dépôts de la fabrique d'Oker, près de Goslar (Harz), où l'on emploie les pyrites de Rammelsberg. Il a constaté que le thallium n'accompagne pas constamment le sélénium; ainsi les dépôts de la fabrique d'Aix-la-Chapelle ne renferment pas de sélénium, tandis que les dépôts si riches en sélénium de Zwickau sont exempts de thallium.

L'extraction du thallium se trouve facilitée par l'emploi du spectroscope (1); une réaction qui, suivant l'auteur, ne le cède en rien à la sensibilité de cet appareil, est celle de l'iodure de potassium qui donne un nuage rouge dans une solution ne renfermant que des traces très-minimes de thallium.

Voici le procédé employé par l'auteur pour extraire le thallium des dépôts provenant de la fabrique d'Oker.

On traite les dépôts rougeâtres par quatre à six fois leur poids d'eau distillée dans une capsule de porcelaine. On porte la liqueur à l'ébullition et on y ajoute peu à peu du carbonate de soude pulvérisé, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé et que la liqueur ait pris une réaction fortement alcaline. On continue à faire bouillir, en agitant la liqueur, jusqu'à ce que la couleur rougeâtre du dépôt se soit transformée en une couleur noire provenant principalement de la présence d'un sel mercurieux. On jette alors le tout sur un double filtre, on lave à l'eau, on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée, et on ajoute au liquide une petite quantité de cyanure de potassium en poudre; on porte ensuite la liqueur à l'ébullition; on filtre de nouveau et on dirige dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, aussi longtemps qu'il se forme un précipité floconneux noir de sulfure de thallium. On lave celui-ci par décantation et on le recueille sur un filtre.

Le dépôt noir insoluble dans la solution de carbonate de soude renferme encore du thallium. On le fait bouillir à plusieurs reprises avec une solution moyennement concentrée d'acide oxalique; on répète ce traitement jusqu'à ce que le résidu séparé de la solution par le filtre ne montre plus que faiblement, au spectroscope, la ligne verte caractéristique du thallium. La liqueur filtrée acide est ensuite portée à

(1) L'auteur assigne à la raie du thallium la 115-116° division de son micromètre gradué, celle du sodium étant 100; d'autres auteurs donnent 120; on trouve quelquefois 119. Il serait urgent d'avoir des échelles complètement uniformes pour éviter les confusions.

l'ébullition, sursaturée par du carbonate de soude qu'on y ajoute en poudre, puis additionnée d'une certaine quantité de cyanure de potassium. La solution, saturée par l'hydrogène sulfuré, laisse précipiter du sulfure de thallium, auquel est mélangée une certaine quantité de sulfure de mercure. On fait bouillir ce mélange de sulfure avec de l'acide azotique pur d'une densité de 1,20. Le thallium se dissout et le sulfure de mercure reste à l'état insoluble. La solution azotique est additionnée d'acide sulfurique, évaporée à siccité, et le résidu sec est repris par l'eau bouillante. Dans la solution de sulfate de thallium on précipite le métal pur par le zinc.

L'auteur fait remarquer que ce procédé s'applique exclusivement à l'extraction du thallium des boues provenant de la fabrique d'Okar, et qu'il serait nécessaire, sans doute, de lui faire subir certaines modifications si l'on voulait s'en servir pour le traitement de dépôts thalliques d'autre provenance.

Forme cristalline et propriétés optiques du sulfate de thallium,
par M. V. DE LANG (1).

Les cristaux de sulfate de thallium appartiennent au type du rhomboïde droit. Ils sont isomorphes avec ceux du sulfate de potasse.

Les axes du sulfate de thallium sont :

$$a : b : c = 1 : 0,7319 : 0,5539$$

et ceux du sulfate de potasse :

$$a : b : c = 1 : 0,7464 : 0,5727$$

Les faces observées sont les suivantes :

$$g^1, h^1, M, g^3, e^1, b^{1/2}$$

L'orientation des axes optiques n'est pas celle des axes dans les cristaux de sulfate de potasse, mais bien celle que l'on rencontre dans les cristaux de sulfate d'ammoniaque.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxviii, p. 630. 1863. N° 4.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Analyse de la météorite de Tula, par M. J. AUERNACH (1).

Le fer météorique de Tula renferme des parties pierreuses que quelques personnes ont considéré comme des fragments de scories y ayant été introduits postérieurement.

L'auteur a fait l'analyse de ces portions pierreuses empâtées par le fer métallique et leur a trouvé une composition qui constate évidemment leur origine météorique. Les ayant réduites en poudre fine, il en a extrait au moyen du barreau aimanté 27,53 % de parties magnétiques.

La partie non magnétique était formée de silicates décomposables par les acides et de silicates indécomposables. Les premiers renfermaient :

		Oxygène.	
Silice	35,49	»	18,43
Protoxyde de fer	35,35	8,54	} 20,56
Alumine	8,52	3,98	
Chaux	0,80	0,23	
Magnésie	10,00	7,59	
Soude	0,84	0,22	
	100,00		

Le rapport de l'oxygène de la silice à celui des bases se rapproche du rapport qui caractérise le péridot.

Les silicates indécomposables par les acides renfermaient :

		Oxygène.	
Silice	58,97	»	30,62
Alumine	20,96	»	9,80
Protoxyde de fer	9,56	2,12	} 4,90
Chaux	0,92	0,26	
Magnésie	2,02	0,80	
Oxyde de nickel	1,83	0,39	
Soude	4,08	1,05	
Potasse	1,66	0,23	
	100,00		

On peut les considérer comme un mélange de labradorite de pyroxène.

(1) Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou. — Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, T. CXVIII, p. 363. 1863. N° 2.

En résumé, les parties pierreuses du fer météorique de Tula sont composées de la manière suivante :

Fer nickélifère	16,70
Fer chromé	0,44
Péridot	72,98
Labradorite et pyroxène (?)	10,21
Fer sulfuré	traces.
	100,00

Le fer nickélifère renferme 72,14 % de fer et 27,86 de nickel cobaltifère. C'est une proportion extraordinaire de nickel.

Quant à la masse métallique principale, d'après les analyses antérieures de l'auteur, elle contient :

Schreibersite	0,90
Étain	0,07
Nickel	2,63
Fer	96,40
	100,00

Analyse de la météorite d'Alexandrie, par M. J. MISSAGHI (1).

Le 3 février 1860, eut lieu dans le voisinage de San Giuliano-Vecchio, près d'Alexandrie, une chute de météorites.

Un fragment, analysé par l'auteur, a donné les résultats suivants : densité, 3,815; densité de la croûte fondue, 4,861.

Silice	37,40	
Fer	40,27	
Peroxyde de fer	12,83	
Magnésie	11,18	
Alumine	8,65	
Soufre	3,83	
Chaux	3,14	
Nickel	1,08	
Chrome	0,84	
Manganèse	}	traces.
Cobalt		
		98,32

La masse est grenue et mêlée de parcelles de fer métallique séparables par le barreau aimanté.

Les grains présentent une apparence cristalline.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxviii, p. 361. 1863. N° 2.

Sur l'astrophyllite et l'œgirine de Brévig, en Norwège,
par M. FISSANI (1).

La composition de l'astrophyllite n'a été connue jusqu'à présent que d'une manière incomplète. Outre l'acide titanique qu'y a trouvé M. de Kobell, l'auteur y a rencontré de la zirconne et de la lithine. Sa densité est 3,32. Elle a donné à l'analyse :

		Oxygène.	
Silice	33,23	17,72	} 21,87
Acide titanique	7,09	2,80	
Zircone	4,97	1,30	
Alumine	4,00	1,86	
Oxyde ferrique	3,75	1,12	
Oxyde ferreux	23,58	5,23	} 12,87
Oxyde manganoux	9,90	2,22	
Chaux	1,13	0,32	
Magnésie	1,27	0,50	
Potasse	5,82	0,98	
Soude	2,51	0,64	
Lithine	peu.	»	
Perte au feu	1,86	»	
	99,11		

Dans cette sorte de mica, l'oxygène de la silice, de la zircone et de la silice dépasse de beaucoup celui des bases, tandis que dans la plupart des micas l'oxygène de la silice est, à peu près, égal à celui des bases.

L'auteur a trouvé dans la syénite zirconienne de Brévig un pyroxène en prisme d'un vert foncé, dont la densité est 3,464. Sa composition est sensiblement la même que celle de l'œgirine de Brévig, analysée par M. Rammelsberg; elle contient seulement plus de soude et moins de chaux.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Analyse de l'eau minérale de Dinan (Côtes-du-Nord),
par M. MALAGUTI (2).

Les premières recherches scientifiques sur les eaux minérales de Dinan remontent à 1664; mais ce n'est qu'en 1778 qu'un travail, aussi

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 846 (1863).

(2) Nous extrayons ces résultats d'une notice publiée récemment par l'auteur. Dinan (1863). Fél. L.

complet que le permettait l'état de la science à cette époque, fut publié à ce sujet par Chiffoliau.

En 1812, ces mêmes eaux furent analysées par M. Boullay, pharmacien à Paris. L'inspection des nombres obtenus montre que cette analyse était incomplète.

M. Malaguti s'est livré à une analyse attentive de l'eau de la source d'eau minérale située à deux kilomètres environ de Dinan, à la prière des autorités de la localité, dans l'espoir de reconnaître à quels principes il fallait attribuer les propriétés thérapeutiques généralement reconnues à cette eau.

Le 6 juin 1862, à cinq heures du matin et à midi, la température de l'eau était de 13°, celle de l'air ambiant étant de 17 et de 19°.

L'eau, puisée à la source, possède une saveur ferrugineuse et fait virer au rouge-vineux la couleur bleue du tournesol. A l'air, elle donne lieu à un dépôt *ocreux* qui se forme rapidement lorsqu'on la fait bouillir même à l'abri de l'air.

Après une ébullition prolongée, la réaction acide au tournesol est remplacée par une réaction alcaline.

L'analyse qualitative y indique la présence des acides carbonique, sulfurique et chlorhydrique, de la chaux, de la magnésie et du protoxyde de fer, et l'absence d'azotates, d'ammoniaque et de sesquioxyde de fer.

L'eau dégage par l'ébullition 67^{cc},4 de gaz par litre (en opérant avec les précautions et l'artifice indiqués par M. Pélilot).

100 de ce mélange gazeux contiennent en volume :

CO ²	68,9
O	3,8
Az	27,3

L'azote s'y trouverait donc en bien plus grand excès que dans l'air atmosphérique; mais ce résultat n'est qu'apparent, car l'eau analysée contient du protoxyde de fer, et il suffirait d'ajouter à l'oxygène trouvé le 1/3 de l'oxygène qui transformerait en peroxyde le protoxyde de fer contenu dans l'eau qui a fourni le gaz, pour retrouver le rapport normal de l'oxygène à l'azote dans l'air atmosphérique.

Le dosage des substances fixes a été fait en opérant méthodiquement sur le résidu de l'évaporation de 30 litres d'eau. Ce résidu pesait 5^{gr},39. Calciné au rouge naissant, humecté de carbonate d'ammoniaque et desséché de nouveau à 100°, le poids s'est réduit à 4^{gr},7178. L'eau alcoolisée n'a plus laissé qu'un résidu égal à 1^{gr},6823.

Ainsi, sur 30 litres :

Substances solubles anhydres	3 ^{gr} ,0355
Substances insolubles anhydres	1 ,6823
Substances volatiles ou décomposables au feu	0 ,6722
	5 ^{gr} ,3000

Matières solubles anhydres (poids initial : 3^{gr},0355). Le spectroscope a indiqué des traces de chaux et de lithine qui échappent aux réactifs.

Voici le résultat des dosages :

Acide sulfurique	0 ^{gr} ,12158
Chlore	0 ,92602
Magnésie	0 ,00940
Potasse	0 ,29472
Soude	0 ,65886
Carbonates alcalins	1 ,22660
	3 ^{gr} ,23718

Si l'on retranche une quantité d'oxygène 0^{gr},20868 équivalente au poids du chlore (car les métaux existant à l'état de chlorures se trouvent dosés à l'état d'oxydes), l'excès de 0^{gr},20168 disparaît et la somme des matières dosées fait ressortir seulement une perte de 0^{gr},007.

Substances insolubles anhydres (poids initial : 1^{gr},6823). Le résidu collectif de l'évaporation de l'eau minérale de Dinan devient légèrement magnétique quand il a été calciné; cette propriété appartient à la partie insoluble du résidu, laquelle ne renferme pourtant ni fer métallique ni protoxyde de fer (1).

Les différents corps qui ont été reconnus et dosés dans ce résidu insoluble sont indiqués dans le tableau suivant (2) :

Matières terreuses accidentelles	0 ^{gr} ,03746
Silice gélatineuse	0 ,42722
Arsenic	0 ,00079
Phosphate de peroxyde de fer	0 ,00395
Sesquioxyde de manganèse	0 ,03985
Sesquioxyde de fer	0 ,20728
Sulfate de chaux	0 ,16250
Chaux	0 ,30380
Magnésie	0 ,20886
Acide carbonique	0 ,28085
Perte	0 ,01004
	1 ^{gr} ,68230

(1) M. Malaguti a signalé la propriété du sesquioxyde de fer anhydre de certaines origines d'être attirable à l'aimant. (*Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 410.) (1862); c'est l'analyse de l'eau de Dinan qui a été le point de départ de cette découverte.
F&L. L.

(2) Pour isoler les corps on a suivi les méthodes ordinaires, à cela près qu'on

Substances que la chaleur volatilise ou décompose. Elles contiennent beaucoup d'eau et une petite quantité de substances organiques brunes azotées exemptes de sels ammoniacaux. Cette quantité de matières organiques, d'après les essais au permanganate de potasse, n'est pas supérieure à l'équivalent de 26/10,000 de sucre.

La discussion des résultats analytiques conduit M. Malaguti à représenter comme il suit la composition de l'eau minérale de Dinan :

Composition rationnelle de l'eau minérale de Dinan, rapportée à un litre d'eau mesuré à + 15°.

Sulfate de chaux anhydre	0 ^{gr} ,008416
— de magnésie anhydre	0 ,000824
— de potasse	0 ,002950
Chlorure de sodium	0 ,032890
— de potassium	0 ,013030
Bicarbonate de soude	0 ,055033
— de chaux	0 ,026040
— de magnésie	0 ,004119
— de protoxyde de fer	0 ,013818
— — de manganèse	0 ,002733
Silicate de magnésie (MgO, SiO ₂) ? en partie en suspension	0 ,018059
Phosphate de protoxyde de fer	0 ,000150
Arséniate — —	0 ,000078
Acide silicique	0 ,001834
Acide carbonique non combiné (29 ^{cc} ,87)	0 ,059096
Substances organiques azotées exprimées par leur équivalent de sucre cristallisé	0 ,002600
Lithine (traces d'après le spectroscopie)	» »
	0 ^{gr} ,238764

Cette eau appartient donc à la catégorie des eaux *ferro-alkalines*.

Méthodes nouvelles pour apprécier la pureté des alcools et des éthers, par M. BERTHELOT (1).

1° Un éther composé étant décomposé par les alcalis, il sera pur si son équivalent sature un équivalent de cet alcali. On peut donc ramener l'analyse des éthers et des composés analogues à un essai alcalimétrique fondé sur l'emploi d'une solution titrée de baryte.

2° L'emploi de cette liqueur permet de doser des quantités même très-petites d'éther composé dans un alcool ou dans un éther simple. Pour cela, on enferme dans un matras 10 centimètres cubes d'une

a dosé l'arsenic à l'aide de l'appareil de Marsh. Voyez Mémoire de MM. Malaguti et Sarzeau sur l'emploi de l'eau régale pour la recherche de l'arsenic localisé dans les viscères. (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3^e série, t. XIII, p. 27.)

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 871 (1863).

solution titrée de baryte et un poids connu du corps à essayer. On chauffe pendant 100 heures à 100° en vase clos ; si l'alcool est pur, le titre de la baryte ne changera pas. L'alcool vinique est ordinairement pur ; l'alcool amylique, l'éther ordinaire contiennent souvent une petite quantité d'éthers composés. Le glycol retient souvent jusqu'à 22% d'acide acétique combiné (1).

3° La solution titrée de baryte sert encore à décélérer et à doser l'acide libre contenu dans un éther.

4° La présence d'une petite quantité d'eau dans un éther neutre peut être reconnue en chauffant l'éther à 150° pendant 20 ou 30 heures. L'eau décompose une quantité presque équivalente d'éther en acide et en alcool. On dose alors l'acide par la solution titrée de baryte.

5° La présence d'une petite quantité d'eau dans un alcool serait également accusée en mêlant cet alcool avec un éther composé anhydre et en chauffant à 150° pendant 30 heures. Si l'alcool est anhydre, le mélange ne doit pas devenir acide.

6° La présence d'une petite quantité d'alcool dans un éther neutre et anhydre, dans l'éther acétique par exemple, peut être décelée en chauffant cet éther avec un poids connu d'acide acétique très-pur. Pour peu que l'éther renferme de l'alcool, le titre de l'acide diminue.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la transformation de la benzine en acide phénique et en acide benzoïque, par M. CHURCH (2).

L'auteur obtient la benzine chlorée (chlorure de phényle) en chauffant un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le chlore commence à se dégager, et en versant ensuite sur le liquide de la benzine. La réaction est énergique. On se sert d'un réfrigérant ascendant pour condenser les vapeurs qui se dégagent en abondance. Le produit brut de cette réaction, qui consiste principalement en chlorhydrate de chlorobenzine, C^6H^5Cl, HCl (3), étant lavé avec

(1) Au sujet du glycol, nous dirons que la saponification par la baryte est précisément le moyen que M. Wurtz a indiqué pour extraire cet alcool du glycol acétique.
A. R.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2^e série, t. 1, p. 76. Mars 1863.

(3) C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

une solution concentrée de potasse et rectifié une fois ou deux, donne une quantité considérable de chlorure de phényle bouillant à 136° et complètement identique avec le chlorure de phényle obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool phénilyque. Lorsqu'on distille ce produit sur de l'amalgame de sodium, le résidu contient du phényle $\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ C^6H_5 \end{smallmatrix}$ et un corps cristallin probablement identique avec le chrysène nC^6H^4 . Les produits qui passent à la distillation renferment, indépendamment d'une quantité notable de benzine régénérée, un carbure d'hydrogène bouillant vers 91°, et possédant la composition C^6H^4 .

Une solution alcoolique de potasse réagit avec énergie sur la benzine chlorée brute; il se forme du chlorure de potassium et de l'acide (alcool) phénique :



L'acide phénique ainsi obtenu, convenablement purifié, bout de 186 à 187° et ne diffère en rien de l'acide phénique ordinaire.

Il se combine facilement avec l'acide sulfurique pour former de l'acide phénylsulfurique $C^6H^5HSO^4$. On a saturé cet acide par la baryte et on a distillé le phénylsulfate de baryte, $C^6H^5BaSO^4$, séché à 115° avec du cyanure de barium. On a obtenu, parmi les produits distillés, de la benzine, de l'acide phénique et du cyanure de phényle ou benzonitrile. Ce corps a été isolé. Soumis à l'ébullition avec de la potasse, il a donné de l'ammoniaque et du benzoate de potasse, d'après la réaction connue (1).

Faits pour servir à l'histoire des corps polymères,
par M. BERTHELOT (2).

L'auteur a observé les faits suivants :

Lorsqu'on chauffe en vase clos à 160° pendant 40 heures de l'amy-

(1) Il résulte de ces expériences que la benzine chlorée et le chlorure de phényle sont identiques. Je rappelle qu'on n'est pas arrivé à la même conclusion concernant la benzine bromée et le bromure de phényle. M. Riche a obtenu ce dernier corps en faisant réagir le perbromure de phosphore sur l'alcool phénilyque.

Traité par le sodium, il n'a pas donné de phényle, tandis que la benzine bromée se convertit dans ces circonstances en phényle solide $\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ C^6H_5 \end{smallmatrix}$, ainsi que l'a montré M. Fittig. L'isomérisie des deux bromures, si elle existe, tendrait à faire supposer qu'ils se rattachent à deux alcools isomériques, dont l'un, l'alcool phénique, serait l'homologue de l'alcool crésylique, et l'autre, inconnu, serait l'homologue de l'alcool benzylique. On sait d'ailleurs que cette isomérisie existe entre l'alcool crésylique et l'alcool benzylique.

A. W.

(2) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1242. Juin 1863.

lène pur avec du chlorure de zinc pur, l'amylène se convertit en diamylène et en carbures plus condensés (1).

L'amylène peut être transformé plus rapidement en ses polymères, lorsqu'on le mélange avec de l'acide sulfurique concentré : un vif dégagement de chaleur se produit, suivi bientôt de la séparation du liquide en deux couches. La couche inférieure renferme de l'acide sulfurique, un isomère de l'acide amylsulfurique et un acide plus stable analogue à l'acide iséthionique. La couche supérieure renferme des carbures condensés et un peu d'acide sulfurique combiné.

Le diamylène, obtenu par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, se mélange avec l'acide sulfurique avec dégagement de chaleur et se convertit de même, partiellement, en carbures plus condensés.

M. Berthelot n'a constaté dans aucune de ses expériences la formation de carbures intermédiaires entre l'amylène et le diamylène. Il est porté à croire que les carbures intermédiaires qui ont été obtenus récemment par M. Wurtz, en faisant réagir le chlorure de zinc sur l'alcool amylique, tiennent à la présence d'autres alcools qu'il est impossible d'en séparer par distillation fractionnée et dont l'analyse est impuissante à signaler la présence. Telle est, selon lui, l'origine du carbure $C^{12}H^{12}$ et du carbure $C^{14}H^{14}$. Quant au carbure $C^{16}H^{16}$, ce serait probablement du dibutylène (2) dérivé de l'alcool butylique, et $C^{18}H^{18}$ serait du butamylène C^8H^8 , $C^{10}H^{10}$ dérivé à la fois de l'alcool butylique et de l'alcool amylique.

M. Berthelot est parvenu à combiner le diamylène avec l'acide chlorhydrique, mais le chlorhydrate lui a paru moins stable que les chlorhydrates des carbures normaux. Il regarde comme probable que le diamylène ($C^{10}H^{10}$)² diffère en outre du carbure isomère $C^{20}H^{20}$ homologue de l'éthylène, par certaines réactions, où il se dédouble en reproduisant les dérivés de l'amylène. Il admet de même que le carbure obtenu par M. Wurtz dans la réaction du zinc-éthyle sur l'iodure d'allyle, est isomérique avec l'amylène, et il propose, pour ce carbure, le nom d'éthylpropylène C^6H^6 , C^4H^4 (3). Il cite à l'appui de son opinion

(1) M. Bauer a observé le même fait (*Répertoire de Chimie pure*, t. iv, p. 119 (1862)).

(2) Voir même volume des *Comptes rendus*, p. 1248.

(3) J'ai laissé indécise la question de savoir si ce carbure que j'ai désigné sous le nom d'amylène est identique ou isomérique avec l'amylène. Dans tous les cas, s'il était isomérique, rien n'autoriserait à le considérer comme de l'éthylène propylène C^4H^4 , C^6H^6 . Je le regarderais plutôt comme de l'éthyle-allyle C^4H^4 , C^6H^6 . Ce dernier nom et cette formule rationnelle expriment son mode de formation. Si ce

ce fait que M. Wurtz, en faisant réagir l'acide iodhydrique, a obtenu une certaine quantité d'iodure d'éthyle.

Nouvelles observations concernant l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, par M. Ad. WURTZ (1).

Dans le but de s'éclairer sur la valeur des objections soulevées par M. Berthelot, concernant l'interprétation que M. Wurtz a donnée à ses expériences sur la formation de carbures multiples par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, l'auteur a repris ces expériences. Ayant soumis, à la distillation fractionnée, 6 kilogr. d'alcool amylique du commerce, il a pu en retirer environ 30 gr. d'alcool hexylique, soit 1/2 %. D'un autre côté, 1 kilogr. d'alcool amylique purifié avec soin ayant été décomposé par 2 kilogr. de chlorure de zinc, M. Wurtz a pu séparer du produit de la distillation 135 grammes d'amylène bouillant de 35° à 50° et 8 grammes d'un mélange d'hydrocarbures bouillant de 55° à 75°, et consistant principalement en hexylène. Cette quantité représente près de 6 % de la quantité d'amylène. En supposant que cet hexylène provint de l'alcool hexylique mélangé avec l'alcool amylique, il faudrait supposer que ce dernier, purifié avec soin, renferme 6 % d'alcool hexylique, alors qu'on n'a pu en retirer que 1/2 % de l'alcool amylique brut. Cette supposition a paru peu probable à l'auteur, qui croit devoir préférer l'interprétation qu'il a donnée de la formation des carbures intermédiaires dont il s'agit, bien qu'il reconnaisse que la présence possible d'autres alcools dans l'alcool amylique réputé pur, jette une certaine incertitude sur cette interprétation.

Il a essayé de rendre ses expériences plus démonstratives en distillant sur du chlorure de zinc des mélanges d'alcool méthylique et d'alcool amylique, d'alcool éthylique et d'alcool amylique. Mais ces expériences n'ont pas donné de résultats nets (2).

carbone $C^{10}H^{10}$ était de l'éthylène-propylène, il devrait donner par l'action de l'acide iodhydrique, de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de propyle ou de l'iodhydrate de propylène. Or il m'a été impossible de découvrir ce dernier corps, bien que je l'aie cherché avec soin. Quoi qu'il en soit, j'ai prouvé que l'éthyle du zinc-éthyle et l'allyle de l'iodure d'allyle s'ajoutent en vertu d'une synthèse régulière pour former un carbure $C^{10}H^{10}$ qui se combine avec le brome et donne un bromure $C^{10}H^{10}Br^2$ identique avec le bromure d'amylène. A. W.

(1) *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 392.

(2) Je les ai répétées depuis en augmentant la dose de chlorure de zinc; mais dans ce cas il se forme, avec un mélange d'alcool méthylique et d'alcool amylique, une quantité notable d'éther qui reste mélangé avec l'amylène. De plus on ne peut pas obtenir les produits supérieurs entièrement exempts d'oxygène. Ainsi un produit qui possédait à peu près le point d'ébullition de l'heptylène (90-100°),

Sur la distillation des liquides mélangés et sur la pureté de l'alcool amylique, par M. BERTHELOT (1).

Voulant faire intervenir dans la discussion dont l'objet est indiqué dans les pages précédentes, de nouvelles données, M. Berthelot a entrepris quelques expériences sur la distillation des liquides mélangés.

Il a d'abord soumis à la distillation fractionnée un mélange de 92 parties d'alcool et de 8 parties d'eau (en poids), et a trouvé que les différents produits de la distillation possèdent sensiblement la même densité, au commencement, au milieu et à la fin de la distillation. La portion qui se vaporise à chaque instant renferme les deux corps mélangés dans le même rapport que la partie liquide, ce qui rend toute séparation impossible. Il en serait de même dans le cas du mélange de deux alcools homologues voisins.

Ayant soumis à la distillation fractionnée un mélange de 92 parties de sulfure de carbone et de 8 parties d'alcool, M. Berthelot a observé ce fait remarquable, que l'alcool, c'est-à-dire le liquide le moins volatil, a passé avec les premiers produits distillés, tandis que le sulfure de carbone, c'est-à-dire le liquide le plus volatil, est demeuré à peu près pur à la fin de l'opération.

Lorsque l'alcool se trouve, au contraire, dans le mélange en proportions plus considérables, par exemple, dans le rapport de 88,6 de sulfure de carbone et de 11,4 d'alcool, il se concentre dans le résidu, conformément aux idées reçues.

Si l'on compare ce résultat au précédent, on est conduit à admettre qu'il existe nécessairement un mélange d'alcool et de sulfure de carbone tel que, l'alcool se trouve dans la portion vaporisée en même proportion que dans la partie restée dans la cornue : ce mélange se comportera à la façon d'une substance homogène inséparable par une distillation opérée sous la pression ordinaire. On obtient un semblable mélange avec 91 parties de sulfure de carbone et 9 parties d'alcool en poids.

L'explication de ces faits se fonde sur des données essentiellement physiques. Si l'on fait bouillir, sous une certaine pression, un mélange de deux liquides, ils se vaporisent tous deux à la fois, suivant des rapports en poids représentés par le produit des densités de vapeur par

après avoir été chauffé avec du sodium, n'a donné à l'analyse que 82 % de carbone et 15 % d'hydrogène au lieu de 84,5 % de carbone environ. Ces expériences ne permettent donc aucune conclusion positive.

A. W.

(1) *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 430.

leurs tensions actuelles, dans les conditions de l'expérience. Ainsi, pour le sulfure de carbone et l'alcool, en supposant que ces deux corps n'exercent aucune action réciproque et conservent leurs densités de vapeur théoriques, leurs tensions réunies feraient équilibre à la pression atmosphérique à la température de 40° environ, ces tensions étant à cette température, d'après M. Regnault :

Pour le sulfure de carbone	61,8
Pour l'alcool	13,4
	75,2

Les poids des deux liquides qui se vaporiseraient seraient donc entre eux comme les produits de ces tensions par les densités de vapeur 76 et 46, c'est-à-dire comme 7,7 : 1. La composition de la partie distillée serait donc la suivante : 88,5 de sulfure et 11,5 d'alcool. En d'autres termes, étant donné un mélange de 88,5 de sulfure de carbone et de 11,5 d'alcool, si les deux liquides n'exercent aucune action réciproque, ce mélange soumis à la distillation à la pression ordinaire, n'éprouverait aucune séparation.

Mais les choses ne se passent pas tout à fait ainsi, parce que les deux liquides exercent l'un sur l'autre une action réciproque attestée par leur action dissolvante mutuelle et par la diminution de la tension totale de leurs vapeurs. (Expériences de M. Regnault et de M. Magnus.)

Néanmoins il est permis de tirer des expériences précédentes cette conclusion, que deux liquides neutres dont le point d'ébullition diffère de 20 à 30°, étant mélangés en proportion telle que le moins volatil s'élève à 8 ou 10 centièmes, il arrivera fréquemment, sinon toujours, qu'ils ne pourront pas être séparés par distillation fractionnée à la pression ordinaire. On peut donc penser que si l'alcool amylique a fourni à M. Wurtz 1/2 % d'alcool caproylique isolable à la fin de la distillation, la substance sur laquelle il a opéré représentait un mélange situé notablement au delà du mélange inséparable par distillation, et, sans insister sur un tel chiffre, on peut supposer que la substance renfermait au moins 10 à 15 centièmes du liquide le moins volatil (1).

(1) Le même raisonnement conduirait à admettre dans l'alcool amylique réputé pur, indépendamment de l'alcool hexylique, quelques centièmes d'alcool heptylique. D'un autre côté, l'alcool amylique doit contenir quelques centièmes d'alcool butylique. Il en résulte que l'alcool amylique que les chimistes ont envisagé comme pur jusqu'à présent, peut renfermer jusqu'à 20 ou 25 % d'autres alcools. J'avoue qu'un tel résultat me paraît extraordinaire, et pourtant, après les expériences de M. Berthelot, on ne peut point dire qu'il soit impossible. Ces expériences tendent donc à fortifier l'interprétation proposée par M. Berthelot pour expliquer la présence des carbures intermédiaires dans le produit de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. Je dois faire remarquer d'ailleurs que

Sur la diagnose des alcools, par M. BERTHELOT (1).

Si l'on fait réagir des équivalents égaux d'un alcool et d'un acide, on sait que la proportion limitée d'acide neutralisé est comprise entre 65 et 70 centièmes du poids total de l'acide. Réciproquement, s'il s'agit de déterminer l'équivalent d'un alcool, il suffira de faire réagir, sur un équivalent d'acide, divers poids de cet alcool et de chercher quel est celui qui donne une neutralisation d'acide comprise entre 65 et 70 centièmes.

Exemple : le glycol. Sa formule est-elle $C^2H^3O^2$ ou doit-elle être doublée ?

On prend un équivalent d'acide acétique, 60, et un poids de glycol exprimé par la formule la plus élevée, soit 62, et on chauffe à 150° jusqu'à ce que la limite soit atteinte. Si 62 de glycol expriment un équivalent, 65 à 70 centièmes de l'acide (c'est-à-dire 40 à 42 parties sur 60 = 1 équivalent) se trouveront saturées. Au contraire, si 62 de glycol expriment 2 équivalents, le poids d'acide saturé sera voisin de 80 centièmes. L'expérience indique 68,8 centièmes (c'est-à-dire 41,3 sur 60 = 1 équivalent).

Ce genre d'épreuve ne peut pas s'appliquer à la plupart des principes sucrés, parce qu'ils éprouvent des phénomènes spéciaux de déshydratation ou d'hydratation qui troublent l'équilibre.

Sur quelques caractères des alcools, par M. BERTHELOT (2).

L'auteur a examiné l'action des acides sur diverses substances neutres choisies dans les principaux groupes organiques, les unes analogues aux alcools, les autres fort différentes, afin de les comparer aux alcools ordinaires qui s'éthérifient dans ces circonstances.

1° *Acétone et acide acétique.* On a pris environ 1 équivalent de chacun; on a chauffé 118 heures vers 180° . Il n'y a pas eu formation d'une combinaison comparable à un éther.

2° *Aldéhyde et acide acétique.* On a pris 1 équivalent du premier corps et 1,22 équivalent du second; on a chauffé 118 heures vers 180° . Non-seulement il ne se forme pas de combinaison, mais l'acidité croît par suite de la décomposition de l'aldéhyde.

J'ai prévu et discuté moi-même cette interprétation que j'ai hésité à abandonner. (*Comptes rendus*, T. LXI, p. 1247.) A. W.

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 870 (1863).

(2) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 841 (1863).

3° *Aldéhyde campholique et acide acétique.* On a pris environ 1 équivalent de chaque ; on a chauffé 114 heures vers 150°. Il ne se forme pas de combinaison comparable à un éther.

4° *L'éther C^4H^8O et l'acide acétique* ont été chauffés 118 heures vers 180°. On a trouvé une perte d'acidité égale à 4 ou 5 centièmes.

5° *Terpine et acide acétique.* On a pris 1,33 équivalent du premier et 1 équivalent du second. Vers 80° l'action est très-lente ; à 180° la terpine se détruit.

6° *Saligénine et acide acétique.* On a pris 1 équivalent du premier et 1,16 équivalent du second ; on a chauffé 40 heures vers 80°. Il y a eu neutralisation de 7 centièmes d'acide, et comme la réaction n'était pas terminée, on peut dire que la saligénine se comporte comme un alcool, ce qui s'accorde avec sa transformation régulière en aldéhyde et en acide acétique.

7° *Salicine et acide acétique.* On a pris environ 1 équivalent de chacun ; on a chauffé 40 heures vers 80°. Il y a eu neutralisation de 14 centièmes d'acide, ce qui s'accorde avec la théorie qui envisage la salicine comme une sorte d'alcool complexe.

8° *Phénol $C^{12}H^{10}O^2$ et acide acétique.* On a pris 1,37 équivalent du premier corps et 1 équivalent du second.

Au bout de	40 heures vers 160°,	acide neutralisé	6,1
"	136 "	"	7,0

Avec 1,64 équivalent du premier et 1 équivalent du second, il y a eu après 114 heures vers 150°, 9 centièmes d'acide neutralisé.

Phénol et acide benzoïque. On a pris 1,64 équivalent du premier et 1 équivalent du second ; il y a eu au bout de 40 heures vers 160°, 25,8 centièmes d'acide neutralisé, et au bout de 36 heures 26,7 centièmes d'acide neutralisé.

9° *Thymol et acide acétique.* 1,13 équivalent du premier et 1 équivalent du second chauffés 114 heures vers 150° ont fourni une neutralisation de 8 centièmes d'acide.

Le phénol et son analogue s'unissent donc directement aux acides à la façon des alcools. Les combinaisons s'arrêtent également à des limites fixes, mais ces limites sont beaucoup plus faibles pour les phénols que pour les alcools.

Sur l'azotite d'éthyle, par M. Sig. FELDHAUS (1).

On peut préparer directement l'azotite d'éthyle et en quantité considérable en faisant agir les azotites alcalins sur un mélange d'acide sulfurique et d'alcool et y ajoutant peu à peu le sel en solution aqueuse ou en fragments de la grosseur d'une noix. L'éther se dégage à la température ordinaire et est reçu dans un réfrigérant bien refroidi. Cet éther est souvent mélangé d'acide hypoazotique qu'on peut lui enlever en l'agitant avec du carbonate de soude. L'auteur prépare les azotites alcalins en fondant leurs azotates dans des vases en fer et y ajoutant par petites portions de la grenaille de plomb. L'azotate est ensuite facilement séparé par cristallisation. C'est le procédé de M. Stromeyer légèrement modifié.

**Sur la préparation de l'iodure d'éthyle, par MM. RIETH
et BEILSTEIN (2).**

Dans le procédé de M. Personne pour la préparation de l'iodure d'éthyle, par l'emploi du phosphore rouge, il passe toujours beaucoup d'iode non combiné; les auteurs modifient le procédé de la manière suivante: On met dans un ballon 10 parties de phosphore rouge, 50 parties d'alcool à 90 centièmes et 100 parties d'iode; il ne faut distiller qu'après 24 heures. Il ne passe alors que fort peu d'iode libre, et l'on obtient, à quelques grammes près, la quantité théorique d'iodure d'éthyle.

Sur l'action de l'hydrogène sur la benzoïne, par M. ZININ (3).

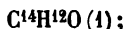
La benzoïne, soumise à l'action de l'hydrogène naissant, donne naissance à un produit blanc, solidifiable à $+ 33^{\circ}$, mais fusible déjà à 42° dans des tubes capillaires. Ce produit est toujours accompagné d'un liquide huileux dont on le débarrasse par des cristallisations répétées dans l'alcool et dans l'éther; il distille plus facilement que la benzoïne, mais il s'en décompose toujours une petite portion. L'éther et l'alcool le dissolvent facilement; l'alcool bouillant, marquant 72° centésimaux,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 71. [Nouv. sér., t. L.] Avril 1863.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 250. [Nouv. sér., t. L.] Mai 1863.

(3) *Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Petersbourg*, t. v, p. 529. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 218. [Nouv. sér., t. L.] Mai 1863.

le dissout presque en toute proportion. La composition de ce corps, convenablement purifié, correspond à la formule



c'est de la benzoïne desoxydée. Cette matière n'est pas attaquée par les alcalis en dissolution aqueuse ou alcoolique.

Le brome agit énergiquement sur la benzoïne desoxydée et fondue; à un moment donné la masse se solidifie, sans que la température se soit abaissée; cette masse est jaunâtre, cristallisable dans l'alcool bouillant en prismes rhomboïdaux blancs, fusibles à 87°, puis se décomposant promptement en donnant des vapeurs de brome.

La solution alcoolique traitée par l'azotate d'argent, donne, outre du bromure d'argent, du benzile pur.

La potasse alcoolique décompose ce corps bromé, en produisant du benzoate de potasse et de l'hydrure de benzoïle. L'acide azotique fumant le transforme en benzile. Sa composition correspond à celle du chlorobenzile, et se représente par



Le chlore n'agit pas aussi énergiquement que le brome; le produit dérivé ne ressemble pas au chlorobenzile; la potasse alcoolique le dissout avec une coloration violette, en donnant de l'acide benzilique ou benzoïque. L'azotate d'argent, en solution alcoolique, l'attaque difficilement.

Le perchlorure de phosphore agit sur la benzoïne desoxydée en donnant un produit insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide azotique agit sur la benzoïne desoxydée en produisant deux corps; l'un des deux est de l'acide nitrobenzoïque, d'après l'analyse de son sel d'argent, $C^7H^4(AzO^2)AgO^2$, et d'après ses propriétés; il en diffère néanmoins par sa solubilité dans l'eau; en outre l'acide nitrobenzoïque fond dans l'eau bouillante, ce que ne fait pas le nouvel acide.

Le second produit est jaune, insoluble dans l'eau et paraît être de la nitrobenzoïne.

Nouvelles observations sur l'érythrite, par M. V. DE LUYNES (2).

1° L'érythrite présente à un haut degré le phénomène de la surfusion.

(1) $H=1$; $C=12$; $O=16$.

(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 803 (1863).

2° Elle se transforme à 240°, en présence de la potasse, en acide oxalique et en hydrogène.

3° Sa solution aqueuse, concentrée au contact du noir de platine, absorbe l'oxygène avec une énergie telle que la masse devient incandescente; avec une solution étendue, l'action est moins vive; il se forme un acide.

4° L'iode que ce corps fournit par l'action de l'acide iodhydrique concentré réagit avec énergie sur l'acétate d'argent; il se forme deux liquides, du butylène et de l'acétate de butyle. Ce dernier, saponifié avec la potasse, fournit de l'alcool butylique, identique avec l'alcool dérivé du butylène et non pas avec l'alcool butylique de fermentation.

5° L'auteur prépare économiquement l'érythrite à l'abri du contact de l'air, ce qui empêche la production d'une masse de corps résineux.

L'acide érythrique, lavé et égoutté, est introduit dans une chaudière en tôle et chauffé pendant deux heures environ à 150°, avec une proportion de chaux éteinte un peu inférieure à la quantité nécessaire pour le décomposer. On filtre pour séparer le carbonate de chaux et on évapore légèrement; l'orcine se sépare en beaux cristaux. Les eaux mères évaporées fournissent une masse cristalline d'orcine et d'érythrite qu'on sépare au moyen de l'éther.

**Sur la composition chimique de la cire végétale du *Myrica cerifera*,
par M. G. E. MOORE (1).**

Cette cire s'extrait des fruits du *Myrica cerifera*, en les plongeant dans l'eau bouillante; elle vient alors nager à la surface de l'eau. Elle a une odeur balsamique, est plus ou moins colorée; elle fond de 47° à 49°; sa densité est de 1,004 à 1,006. Elle est plus cassante que la cire d'abeilles et se dissout dans 20 parties d'alcool bouillant. La potasse la saponifie; les acides contenus dans le savon fondent à 61° et ne renferment pas d'acide oléique. La partie la moins fusible de ces acides, dont le point de fusion est situé à 62°, est de l'acide palmitique $C^{16}H^{32}O^4$; la partie la plus fusible (à 43°), est de l'acide laurique $C^{12}H^{24}O^4$. L'auteur s'est servi de la méthode des précipitations fractionnées, par l'acétate de plomb, pour séparer ces acides. Ces acides sont combinés, dans la cire, avec de la glycérine; mais elle contient en outre $\frac{4}{5}$ environ d'acide palmitique libre.

(1) *Sillim. Americ. Journ.* [2], t. xxxiii, n° 99, p. 313. — *Journal für praktische Chemie*, t. lxxxviii, p. 301. 1863. N° 5.

Le palmitate d'argent est très-électrique; lorsqu'on le broie, une partie s'échappe du mortier ou s'attache au pilon.

Recherches sur les graines de *Paganum harmala*, par M. FRITZSCHE (1).

Le chlorate de potasse, en agissant sur la *harmine*, en présence de l'acide chlorhydrique, donne naissance à un produit de substitution, la *dichlorharmine*. L'action doit être prolongée jusqu'à ce que la coloration qui s'était produite d'abord ait de nouveau disparu. Le chlorhydrate de la nouvelle base cristallise par le refroidissement de l'eau-mère acide, tandis qu'il reste en solution une matière colorante jaune. Le chlorhydrate, recristallisé dans l'alcool, fournit la base libre lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution aqueuse. On obtient ainsi un précipité gélatineux qui se réunit par l'ébullition en flocons d'un aspect cristallin. On remplace avec avantage l'ammoniaque par la soude caustique; dans ce cas, le produit offre un aspect cristallin mieux déterminé. La composition de cette base correspond à la formule



L'analyse du chlorhydrate s'accorde aussi avec cette formule; ce sel contient en outre 4 équivalents d'eau.

La dichlorharmine s'obtient aussi par l'action directe du chlore sur la harmine, et pour cette préparation on peut employer l'alcaloïde brut.

La dichlorharmine est insoluble dans l'eau froide, légèrement soluble à l'ébullition; l'alcool, la benzine, l'éther la dissolvent, surtout à chaud. Ses sels sont partiellement décomposés par l'eau, et sont très-peu solubles dans une liqueur acide. L'azotate est précipité, par un excès d'acide, en une masse gélatineuse devenant peu à peu cristalline; il en est de même du sulfate. L'oxalate acide s'obtient en aiguilles fusibles à 175°-185°.

La dichlorharmine, comme la nitroharmine et la nitroharmaline, donne, avec l'oxyde d'argent, une combinaison amorphe qui s'obtient en mélangeant des solutions d'hydrate d'oxyde d'argentammonium et d'azotate de dichlorharmine, sous forme d'une masse gélatineuse verdâtre se transformant par la dessication en fragments d'un gris verdâtre.

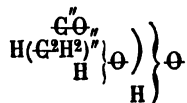
Biiodure de dichlorharmine. L'iode agit sur cette base comme sur la nitroharmine et sur la chloronitroharmine. En mélangeant leurs solutions alcooliques, on obtient par le refroidissement un précipité cris-

(1) *Bulletin de l'Académie de Saint-Petersbourg*, t. v. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 100. 1862. N° 10.

tallin violet. L'analyse de ce corps montre qu'il est formé de 1 équivalent de base, et de 2 équivalents d'iode.

Recherches sur l'acide pyruvique, par M. WISLIZENUS (1).

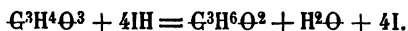
L'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ diffère de l'acide lactique par 2 équivalents d'hydrogène en moins; l'auteur a cherché s'il était possible d'opérer la transformation du premier acide dans le second, par fixation d'hydrogène; sa formule rationnelle pourrait alors s'écrire comme celle proposée par l'auteur pour l'acide lactique



et il pourrait être considéré comme de l'acide *oxyacrylique*, de même que l'acide lactique peut être considéré comme de l'acide *oxypropionique*.

Action de l'hydrogène naissant sur l'acide pyruvique. En faisant agir de l'amalgame de sodium sur l'acide pyruvique étendu d'eau, il y a un dégagement d'hydrogène qui cesse bientôt, pour reprendre de nouveau plus tard; le liquide alcalin résultant, neutralisé par ClH , et évaporé doucement à sec, étant traité par l'éther, fournit, par évaporation un liquide sirupeux. C'est de l'*acide lactique ordinaire*, comme l'auteur l'a constaté par l'examen de ses propriétés et de celles de sa combinaison zincique; c'est le seul produit de la réaction. L'auteur a aussi cherché si l'acide pyruvique, non distillable, peut être transformé par ce moyen en acide *paralactique*; ses recherches à ce sujet ne sont pas terminées.

Action de l'acide iodhydrique et du biiodure de phosphore sur l'acide pyruvique. L'acide iodhydrique est rapidement absorbé par l'acide pyruvique en mettant de l'iode en liberté; le produit de la réaction est de l'*acide propionique* :

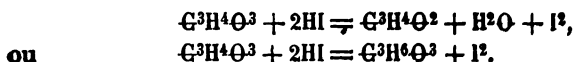


Il serait possible qu'il y eût plusieurs temps dans la réaction. Pour s'en rendre compte, l'auteur a fait réagir le biiodure de phosphore sur l'acide pyruvique, équivalent à équivalent; la réaction est vive; l'acide iodhydrique dégagé a été reçu dans un peu d'eau, puis rajouté au

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 225. [Nouv. sér., t. L] Mai 1863.

mélange; enfin ce dernier a été distillé; le liquide acide ainsi obtenu, saturé par du carbonate de plomb, a donné de l'iodure de plomb, puis, après évaporation, une masse amorphe gommeuse; celle-ci, reprise par l'eau et traitée par HS, fournit de l'acide propionique. Le résidu primitif qui avait fourni cet acide par distillation, contenait de l'acide phosphorique, mais point d'acide phosphoreux.

Ainsi le biiodure de phosphore agit, comme s'il contenait 4 équivalents d'iode, parce que l'acide phosphoreux produit agit lui-même comme réducteur, au point même qu'il existe de l'acide iodhydrique dans la liqueur, parce qu'une partie de l'iode mis en liberté décompose l'eau pour oxyder l'acide phosphoreux en excès. C'est pourquoi il ne faut employer pour 5 équivalents d'acide pyruvique que 2 de biiodure, si l'on ne veut pas dépasser la phase



En opérant dans ces conditions, on obtient de l'acide lactique, mais point d'acide acrylique; la formation de l'acide propionique est donc une seconde phase de la réaction mentionnée plus haut, et elle est due à l'acide lactique produit.

Ces faits ne démontrent pas encore que l'acide pyruvique est de l'acide oxyacrylique; il faudrait pour cela prouver que l'acide acrylique peut donner de l'acide propionique sous l'influence de l'hydrogène naissant.

L'auteur termine en annonçant que l'acide pyruvique se combine directement à 2 atomes de brome en donnant naissance à un acide cristallin et déliquescent. L'auteur poursuit ses recherches.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide glyoxylique,
par M. M. SPENCER (1).

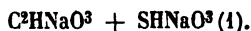
L'acide glyoxylique, qui se forme par l'oxydation de l'alcool sous l'influence de l'acide azotique, ou par la décomposition spontanée de l'éther azoteux (2), est un composé organique simple dans sa constitution et qui offre les relations les plus intéressantes avec les acides oxalique et glycolique. Il est à l'acide oxalique ce que l'acide sulfureux est à l'acide sulfurique, et il offre avec l'acide glycolique les mêmes rela-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 129. [Nouv. sér., t. L.] Mai 1863.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIX, p. 216, et t. LVI, p. 336.

tions que l'aldéhyde avec l'alcool. Les expériences suivantes mettent ces relations en évidence :

Combinaisons des glyoxylates avec les sulfites. Lorsqu'on mélange une solution concentrée de sulfite acide de soude avec le quart de son volume d'une solution sirupeuse d'acide glyoxylique, il se forme, dans l'espace d'un à deux jours, un précipité en petits cristaux indistincts. Ces cristaux, lavés à l'eau glacée, puis purifiés par cristallisation dans une très-petite quantité d'eau bouillante et séchés, constituent une combinaison de glyoxylate acide de soude et de sulfite acide de soude



Le glyoxylate de chaux délayé dans une petite quantité d'eau se dissout rapidement lorsqu'on dirige dans la liqueur un courant de gaz sulfureux. La solution, concentrée au bain-marie et abandonnée dans une atmosphère sèche, dépose des cristaux incolores, qui constituent une combinaison de glyoxylate acide de chaux et de bisulfite de chaux :



L'eau mère d'où ce sel s'est déposé renferme de l'acide glyoxylique libre. Les propriétés de l'acide glyoxylique rappellent celles des aldéhydes. Si son pouvoir acide était moins énergique, il se combinerait sans doute avec les bisulfites comme le font l'hydrure de salicyle et d'autres aldéhydes.

Combinaison du glyoxylate de chaux avec le lactate de chaux. Dans le but d'enlever de l'hydrogène à l'acide lactique pour le transformer en un homologue ($C^3H^4O^3$) de l'acide glyoxylique, M. Debus a d'abord chauffé l'acide lactique avec l'acide azotique, expérience qui a donné un résultat négatif; puis il a traité par l'acide azotique un mélange d'alcool et d'acide lactique. Il a obtenu ainsi un acide dont le sel de chaux était moins soluble dans l'eau bouillante que le glycolate et le glyoxylate, et se déposait pendant le refroidissement de la solution bouillante en grains cristallins. La composition de ce sel était exprimée par la formule $C^3H^3Ca^2O^7 = C^2HCaO^3 + C^3H^5CaO^3 + H^2O$, qui représente une combinaison de glyoxylate et de lactate de chaux.

Combinaisons ammoniacales des glyoxylates. Lorsqu'on dissout du glyoxylate d'ammoniaque dans la plus petite quantité possible d'eau chaude et qu'on verse dans cette dissolution du chlorure de calcium, le tout se prend immédiatement en une gelée transparente qui se convertit bientôt en une masse de cristaux.

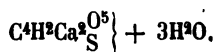
(1) C = 12; H = 1; O = 16; S = 32.

Ces cristaux constituent une combinaison de glyoxylate de chaux et d'ammoniaque :



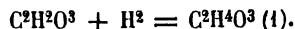
La solution aqueuse de cette combinaison possède une réaction alcaline; elle ne donne pas de précipité avec l'eau de chaux. La même combinaison se précipite à l'état anhydre lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution bouillante et saturée de glyoxylate de chaux. L'auteur décrit aussi une combinaison de glyoxylate de plomb avec l'ammoniaque.

Action des agents réducteurs sur l'acide glyoxylique et le glyoxylate de chaux. L'acide iodhydrique ne paraît pas réagir sur le glyoxylate de chaux. Lorsqu'on sature une solution d'acide glyoxylique par l'hydrogène sulfuré, qu'on laisse reposer la liqueur pendant plusieurs jours et qu'on l'évapore ensuite dans le vide, elle se prend en une masse de mamelons empâtés dans une eau mère visqueuse. Ces cristaux paraissent être un acide sulfuré. Du moins, lorsqu'on traite à plusieurs reprises une solution concentrée de glyoxylate de chaux par l'hydrogène sulfuré et qu'on ajoute de l'alcool à la solution, on obtient un précipité volumineux d'un sel de chaux qui renferme



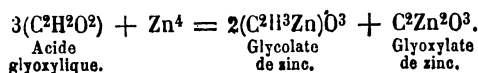
L'acide de ce sel, qui constitue sans doute les mamelons dont il vient d'être question, représente 2 molécules d'acide glyoxylique $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ dans lesquelles O a été remplacé par S.

L'acide glyoxylique dissout le zinc sans dégager une quantité correspondante d'hydrogène. Dans cette expérience, il fixe directement de l'hydrogène pour se convertir en acide glycolique



On s'en est assuré en transformant le glycolate de zinc obtenu en glycolate de chaux, $2(\text{C}^2\text{H}^3\text{CaO}^3) + 3\text{H}^2\text{O}$ dont la composition a été dé-

(1) L'auteur admet que l'action du zinc sur l'acide glyoxylique s'accomplit selon l'équation :



Il y aurait ici, comme on voit, fixation de zinc, ce qui revient à une fixation d'hydrogène. Le glyoxylate de zinc formé se dédoublerait ensuite en glycolate de zinc et en oxalate.

Je rappelle ici que l'acide oxalique se forme aussi par la réduction de l'acide glycolique.

A. W.

terminée par l'analyse. Il se forme en même temps une petite quantité d'oxalate de chaux. En terminant, l'auteur propose pour l'acide gly-

oxylique la formule rationnelle $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}^2\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}^2$.

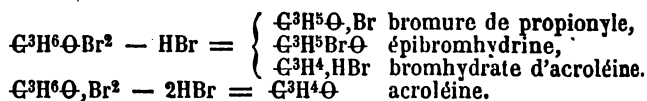
Sur le passage de la série acrylique à la série des corps gras, et réciproquement, par M. E. LINNEMANN (1).

I. Action du brome sur l'acétone. L'acétone se combine facilement avec le brome. Chaque goutte de ce dernier corps est absorbée par l'acétone avec sifflement et dégagement de chaleur. Pour mélanger de grandes quantités des deux corps, il est nécessaire de refroidir fortement le mélange. Une molécule d'acétone absorbe facilement, dans ces circonstances, une molécule de brome Br^2 . Sur la fin de l'opération, et aussi lorsqu'on ajoute le brome trop vite, il se dégage une petite quantité d'acide bromhydrique.

Il arrive quelquefois que le brome ne se combine pas immédiatement avec l'acétone. On observe alors, au bout de quelque temps, une réaction subite qui donne naissance à de l'acide bromhydrique. Chose curieuse, il suffit d'ajouter à un mélange inerte d'acétone et de brome une petite quantité du liquide qui résulte de cette réaction, pour que la combinaison du brome avec l'acétone s'accomplisse immédiatement.

Le produit résultant de la combinaison directe du brome avec l'acétone, et qu'on peut nommer bromure d'acétone $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}, \text{Br}^2$, est un corps peu stable. A la température ordinaire déjà il se décompose en dégageant de l'acide bromhydrique et en brunissant; en même temps il se développe l'odeur si irritante de l'acroléine.

En perdant les éléments de l'acide bromhydrique, le bromure d'acétone peut donner les produits suivants :



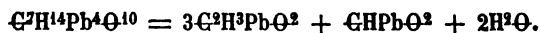
En effet, dans les produits de la distillation du bromure d'acétone, on peut constater la présence de ces corps, particulièrement de l'épibromhydrine et de l'acroléine. Lorsqu'on distille à plusieurs reprises

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 307. [Nouv. sér., t. XLII.] Mars 1863.

le bromure d'acétone sur de la potasse caustique, on obtient un liquide qui se comporte comme un mélange d'acétone et d'épibromhydrine.

Lorsqu'on distille du bromure d'acétone sur de l'oxyde de plomb, il passe un mélange d'acroléine et d'acétone.

Le bromure d'acétone est plus dense que l'eau au fond de laquelle il forme une couche distincte. Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'argent à ce liquide, il se forme de l'acide acrylique ou les produits de son oxydation, l'acide formique et l'acide acétique. L'auteur a obtenu, dans une première expérience, de l'acide acrylique, et, dans une seconde, un mélange d'acide formique et d'acide acétique. Il décrit un sel double cristallisable en petits mamelons, et qui constitue un formio-acétate de plomb



Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'argent au bromure d'acétone par petites portions, il se forme du bromure d'argent et du propionate d'argent. La formation de l'acide propionique s'explique facilement par l'action de l'eau sur le bromure de propionyle qui représente du bromure d'acroléine, moins une molécule d'acide bromhydrique.

II. *Transformation de l'acroléine en alcool propylique.* L'amalgame de sodium agit très-énergiquement sur la solution aqueuse de l'acroléine. Pour faire cette expérience, il suffit de faire arriver par petites portions, sur de l'amalgame de sodium renfermant un excès de mercure et convenablement refroidi, le produit brut de la distillation de la glycérine avec du sulfate acide de potasse. Lorsque l'action est épuisée, au bout de vingt-quatre heures, on met de nouveau la liqueur alcaline en contact avec de l'amalgame de sodium. On distille ensuite un tiers de la liqueur, et on soumet de nouveau le produit à l'action de l'amalgame. Enfin, un tiers du liquide résultant de ce dernier traitement est séparé par la distillation, mis en contact avec un excès de chlorure de calcium et distillé au bout de vingt-quatre heures. Le premier produit qui passe et qui constitue un liquide inflammable, surnageant une solution aqueuse, est mis en contact avec du chlorure de calcium fondu. Le liquide qui surnage le chlorure de calcium est rectifié de nouveau sur des fragments de chlorure et finalement sur un morceau de sodium.

La liqueur commence à bouillir à 86°, et à 100° le tout a passé. On parvient à séparer de ce liquide deux produits : l'un bout de 87 à 88° : c'est de l'alcool propylique qui possède le même point d'ébullition que celui que M. Friedel a obtenu avec l'acétone ; l'autre produit bout de

96 à 98° et possède également la composition de l'alcool propylique. Il n'est point douteux, par conséquent, qu'il existe deux modifications isomériques de l'alcool propylique. Leur point d'ébullition diffère de 10°.

III. *Transformation de l'acide acrylique en acide propionique.* Une solution aqueuse d'acide acrylique $C^3H^4O^2$, préparée par l'action de l'oxyde d'argent sur l'acroléine, selon la méthode de M. Claus, est convertie, par l'action de l'amalgame de sodium, en acide propionique $C^3H^6O^2$, par fixation directe de 2 atomes d'hydrogène.

Sur l'acide nitrodracylique, par MM. WILBRAND et BEILSTEIN (1).

MM. Glénard et Boudault avaient obtenu, par l'action de l'acide azotique fumant sur le toluène, un acide cristallisable, $C^{16}H^6AzO^8$ (2), qu'ils nommèrent acide nitrodracylique, et que Gerhardt considère comme de l'acide nitrobenzoïque; M. Hoffmann, en effet, avait obtenu de l'acide benzoïque en traitant le toluène par l'acide chromique; plus tard, M. Fittig obtint la même transformation en employant de l'acide azotique étendu. Les auteurs ont trouvé que l'acide nitrodracylique possède la composition de l'acide nitrobenzoïque, mais, ce qui est assez remarquable, des propriétés toutes différentes.

Sur la production de matières organiques sulfurées,
par M. P. THENARD (3).

La suite des recherches de l'auteur sur l'acide fumique l'a conduit à chauffer vers 130°, dans un tube scellé à la lampe, un mélange de sucre et de sulfhydrate d'ammoniaque. Au bout de 48 heures, une couche huileuse d'un centimètre surnageait la dissolution aqueuse. Ce liquide, lavé, donne à la distillation une essence presque incolore et une résine noire tout à fait semblable à celle qu'on obtient dans la rectification de l'essence d'ail.

L'essence a une odeur très-forte qui ressemble à celle de l'oignon; elle se résinifie à froid en présence de l'oxygène. Elle ne renferme pas d'azote, elle contient plus de 27 % de soufre. Ce n'est pas un produit homogène, car elle bout entre 95° et 140°.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxvi, p. 254. [Nouv. sér., t. L] Mai 1863.

(2) $H = 1$; $C = 12$; $O = 16$.

(3) *Comptes rendus*, t. lvi, p. 832 (1863).

Outre ces deux matières, il s'en forme encore d'autres et notamment un alcali puissant.

Les autres sulfures alcalins se comportent d'une façon analogue avec le sucre et les matières organiques neutres.

CHIMIE ANIMALE.

Examen du rôle attribué à l'oxygène atmosphérique dans la destruction des matières végétales et animales après la mort,
par M. L. PASTEUR (1).

L'auteur prouve dans ce mémoire que les combustions lentes dont les matières organiques putrescibles sont le siège après la mort lorsqu'elles sont exposées à l'air, ont dans la plupart des cas une étroite liaison avec la présence des êtres les plus inférieurs.

La manière dont l'auteur a opéré est toujours la même; il a enfermé dans des ballons des substances putrescibles; il a opéré sur l'urine, le lait, le sang, la sciure de bois.

Nous allons citer quelques résultats :

M. Pasteur a rempli d'air privé de germes par une température élevée, un ballon de 250 centimètres cubes renfermant 60 à 80 centimètres cubes d'urine bouillie. Trois ans après, le liquide avait conservé sa limpidité, son acidité et l'odeur que l'urine fraîche acquiert par l'ébullition. L'air du ballon renfermait :

Oxygène	11,4
Acide carbonique	11,5
Azote par différence	77,1
	100,0

En outre tout l'oxygène absorbé se retrouvait exactement dans l'acide carbonique produit.

Du lait placé dans les mêmes conditions ne s'est pas altéré davantage. L'air du ballon renfermait :

Oxygène	3,1
Acide carbonique	2,8
Azote par différence	94,1
	100,0

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 734 (1863).

L'absorption de l'oxygène, on le voit, n'était pas complète; il faut d'ailleurs l'attribuer à la matière grasse du lait.

10 grammes de sciure de bois de chêne, exposés pendant un mois à une température de 30° dans de l'air privé de germes, n'ont absorbé que quelques centimètres cubes d'oxygène, car l'air renfermait, lors de l'ouverture du ballon :

Oxygène	16,2
Acide carbonique	2,3
Azote par différence	81,5
	100,0

Au contraire, 20 grammes de sciure de bois humide, placés dans un ballon de 4 litres en présence de l'air ordinaire renfermaient, 14 jours après, 7,2 % d'acide carbonique et avaient consommé près de 300 centimètres cubes d'oxygène.

Si l'on examine à la loupe la surface de la sciure de bois dans ce dernier cas, on voit qu'elle est couverte d'un duvet léger et à peine sensible de sporanges et de mycéliums de mucédinées diverses.

L'auteur a complété ces expériences en exposant au contact de l'air, privé de germes, des liquides frais, putrescibles à un très-haut degré, tels que l'urine et le sang.

Du sang recueilli sur un chien le 3 mars dernier, tenu depuis cette époque à la température de 30°, n'a éprouvé aucune putréfaction; on ne constate encore dans le ballon qu'une absorption de 2 à 3 % d'oxygène qui est remplacé par un volume égal de gaz carbonique.

L'urine se comporte de la même façon, car après 4 jours on trouve dans le ballon :

Oxygène	19,2
Acide carbonique	0,8
Azote	80,0
	100,0

En conséquence, la combustion lente des matières organiques après la mort, quoique réelle, est à peine sensible lorsque l'air est privé des germes des organismes inférieurs.

Elle devient rapide, considérable si ces matières peuvent se couvrir de mucédinées, de mucors, de bactéries, de monades. Ces petits êtres sont des agents de combustion dont l'énergie, variable avec leur nature spécifique, est quelquefois extraordinaire; ce qui conduit à cette conclusion générale : que la vie préside au travail de la mort.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les densités de vapeur de certains corps, par MM. J. A. WANKLYN
et J. ROBINSON (1).

On sait que les auteurs soutiennent l'opinion que les densités de vapeur, dites *anormales*, ne sont, à proprement parler, que les moyennes des pesanteurs spécifiques de mélanges provenant de décompositions, et qu'ils ont essayé de le prouver en montrant que de même qu'un mélange de gaz ne *diffuse* pas uniformément, de même ces vapeurs ne *diffusent* pas d'une manière uniforme. M. H. Deville a répondu, que de même que la diffusion *aqueuse* décompose le bisulfate de potasse et l'alun, de même la diffusion *gazeuse* pourrait bien agir comme force décomposante des vapeurs dont il s'agit.

Voici la réponse des auteurs à cette objection :

« Dans les expériences de M. Graham ce n'est pas du bisulfate de potasse sec ou de l'alun sec qui sont soumis à la diffusion, mais des dissolutions concentrées de ces sels. Or, il y a des raisons de croire que lorsqu'un sel est dissous dans l'eau, il éprouve une décomposition partielle, sinon complète, en acide et en base. Si donc la solution du bisulfate renferme une petite quantité d'acide et de base libre, la seule action physique de la diffusion est capable d'opérer la séparation de ces deux éléments, sans l'intervention d'une décomposition chimique.

« En outre, nous ferons observer que l'eau est un agent chimique assez énergique et qu'il n'est guère permis de comparer l'action d'un grand excès d'eau à l'action d'un grand excès d'un gaz neutre sur une vapeur.

« Dans son mémoire, M. H. Deville cite une expérience, dont il tire la conclusion que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque entrent en combinaison à une température à laquelle, dans notre hypothèse, ces gaz devraient exister, côte à côte, sans réagir. Il a dirigé rapidement l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque dans un vase muni d'un ther-

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 1237 (1863).

momètre à air et qui était plongé dans un bain de vapeur de mercure bouillant. Il a remarqué que, lorsque les gaz entrent, le thermomètre à air s'élève de plusieurs degrés au-dessus du point d'ébullition du mercure, malgré l'action réfrigérante que ces gaz devraient exercer, et il a tiré de ce fait la conclusion que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque s'étaient combinés à la température ou au-dessous de la température du mercure bouillant.

« Nous sommes frappés par ce que cette expérience a d'ingénieur; néanmoins, nous croyons qu'elle a manqué le but. Le point précis qu'il s'agissait de démontrer était que la combinaison s'était accomplie à la température ou au-dessus de la température du mercure bouillant. Or, nous cherchons vainement une garantie de ce fait... M. Deville a fait passer rapidement ses gaz, et les gaz ne prennent pas rapidement la température du vase dans lequel ils sont placés. »

Réponse à la note précédente,
par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1).

« Dans une enceinte chauffée vers 350°, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque gazeux se sont rencontrés à cette température ou à une température inférieure; ils se sont échauffés jusqu'à 394°. Il faut en conclure que les deux gaz se combinent à 350° avec dégagement de chaleur; donc le sel ammoniac existe à 350°.

« Le cyanhydrate d'ammoniaque se forme au-dessus de 1000° au contact de l'ammoniaque et du charbon; donc à 100° il existe, quoiqu'alors il représente 8 volumes.

« Je ne demande pas mieux que d'admettre les raisonnements très-ingénieux et très-séduisants de MM. Wanklyn et Robinson; mais il leur faudrait démontrer d'abord que les corps qui représentent 8 volumes, (et seulement ceux-là) se décomposent tous dans leur propre vapeur à la température où l'on prend leur densité. »

Sur la chaleur spécifique des corps solides, par M. H. KOPF (2).

De même que les carbonates et les silicates RCO_3 et RSiO_3 , les azotates et les chlorates RAzO_3 et RClO_3 , les permanganates et les perchlorates RMnO_4 et RClO_4 , les sulfates et les chromates RSO_4 et RCrO_4 , possèdent sensiblement les mêmes *chaleurs atomiques* (produit de la chaleur spécifique par le poids atomique).

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 1239 (1863).

(2) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 1254 (1863).

Néanmoins, l'auteur annonce quelques nouvelles exceptions à la loi de l'égalité de chaleur atomique pour les composés de même formule atomique.

La chaleur atomique d'une combinaison paraît dépendre uniquement de la composition empirique et non de la composition rationnelle.

Ainsi, les combinaisons de l'ammonium possèdent une chaleur atomique plus élevée que les combinaisons correspondantes du potassium. Il en est de même pour les combinaisons du cyanogène comparées aux composés chlorés correspondants.

La chaleur atomique d'un corps qui est contenu, ou dont on peut admettre l'existence dans une combinaison, peut sans doute être déduite indirectement de la chaleur atomique de cette combinaison, en déduisant de celle-ci la chaleur atomique de tout le reste.

A la vérité, ces déterminations indirectes peuvent être incertaines, mais si ces déductions s'appliquent non pas à des cas particuliers, mais à des séries entières de corps correspondants, elles acquièrent un degré de sûreté suffisant pour prêter quelque intérêt aux considérations qu'on y rattache.

Ceci s'applique particulièrement à la détermination indirecte des chaleurs spécifiques et des chaleurs atomiques de certains éléments.

La loi de Dulong et Petit se vérifie pour les poids atomiques de tous les éléments, sauf pour ceux du carbone, du bore et du silicium; les produits de leurs chaleurs spécifiques par les poids atomiques, tels qu'il est nécessaire ou possible de les admettre d'après les considérations chimiques, sont inégaux, mais toujours plus petits que les produits obtenus avec d'autres éléments dont les chaleurs spécifiques ont été déterminées à l'état solide.

Les combinaisons renfermant des éléments auxquels s'applique la loi de Dulong et Petit, satisfont à cette règle : que leurs chaleurs atomiques (C.A) sont autant de fois plus grandes que celles d'un élément, qu'elles renferment plus d'atomes élémentaires; en d'autres termes, elles donnent $\frac{C.A}{n} = 6,4$ environ, n représentant le nombre des atomes élémentaires contenus dans une molécule de la combinaison. Cette règle se confirme, indépendamment des alliages en proportions atomiques, pour les chlorures, les bromures et les iodures métalliques; elle se confirme même pour des chlorures renfermant jusqu'à 7 et même 9 atomes élémentaires dans 1 molécule de la combinaison, par exemple pour ZnK^2Cl^4 , PtK^2Cl^6 . Elle est moins rigoureuse pour les combinaisons des métaux avec le soufre. Ici $\frac{C.A}{n}$ est généralement < 6 . Elle

ne se vérifie plus pour les oxydes métalliques. Pour ceux-ci $\frac{C.A}{n}$ est constamment et notablement < 6 . Dans le cas de l'eau, cette règle se vérifie encore moins, car $\frac{C.A}{n} = 3$ environ. Pour quelques combinaisons organiques, telles que le sucre et l'acide tartrique $\frac{C.A}{n}$ est encore moindre.

Cette irrégularité ne peut s'expliquer qu'en admettant que ces combinaisons renferment des éléments qui, dans ces molécules, possèdent une chaleur atomique différente de celle qui correspond à la loi de Dulong et Petit. On a supposé quelquefois que la chaleur spécifique d'un élément peut être différente à l'état libre et à l'état de combinaison. Une telle supposition est arbitraire, car la différence de chaleur spécifique qu'offrirait un même élément, en entrant dans les combinaisons, dépasserait de beaucoup les variations constatées expérimentalement pour un corps donné, suivant ses divers états physiques. En second lieu, on trouve au contraire, pour beaucoup de combinaisons, que les atomes qu'elles renferment y possèdent la même chaleur atomique qu'à l'état libre. Enfin, on remarque que les chaleurs atomiques de certains éléments qui ne s'accordent pas avec la loi de Dulong et Petit, et qu'on a déduites indirectement des chaleurs atomiques des combinaisons, s'accordent sensiblement avec les chaleurs atomiques de ces mêmes éléments, telles qu'on les a trouvées pour l'état libre, c'est-à-dire directement.

Sur la chaleur spécifique des corps solides et déductions relatives à la nature composée des corps réputés simples, par M. H. KOPF (1).

Lorsqu'on retranche de la chaleur atomique des différents oxydes métalliques celle des métaux qu'ils renferment, ou de la chaleur atomique des sels oxygénés celle de tous les éléments combinés à l'oxygène, on obtient pour la chaleur atomique de l'oxygène une valeur sensiblement plus petite que 6. Les nombres obtenus ne sont pas très-concordants, mais l'auteur pense que la chaleur atomique de l'oxygène ne doit pas différer beaucoup de 4.

Les chaleurs atomiques des carbonates, comparées à celles des oxydes, sont un peu moindres que celles de ces derniers; il en résulte que la chaleur atomique du carbone à l'état de combinaison est sensiblement égale à celle du diamant = 1,8 pour C = 12. Des comparai-

(1) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 47 (1863).

sons du même genre conduiraient aux nombres 2,3 environ pour l'hydrogène, 2 ou 3 pour le bore, 4 pour le silicium, et à un nombre plus petit que 6,4 pour le fluor.

Tous les corps considérés comme simples et pris à l'état solide ne suivent pas la loi de Dulong et Petit.

Le soufre présente l'un de ces cas douteux. La chaleur spécifique du soufre, déterminée par M. Regnault, donne, il est vrai, 6,5 pour sa chaleur atomique, mais cette détermination a été faite entre 98° et la température ordinaire; or la température de 98° est déjà très-voisine du point de fusion du soufre. En opérant entre 47° et la température ordinaire, l'auteur arrive au nombre 5,2 qui s'accorde avec le nombre déduit indirectement des chaleurs atomiques des sulfures.

En général, les chaleurs atomiques croissent avec la complexité de la molécule, c'est-à-dire avec le nombre des atomes élémentaires contenus dans un atome de la combinaison. Si la loi de Dulong et Petit s'appliquait à tous les éléments, on pourrait en conclure (en laissant indécise la question de savoir si les corps considérés comme des éléments sont seulement des corps indécomposables par nos moyens d'analyse), que le pouvoir des décompositions a trouvé sa limite pour des corps offrant le même degré de complication. En d'autres termes, si les prétendus éléments ne sont pas des corps simples, ce sont au moins des combinaisons du même ordre. Mais de telles déductions ne seraient légitimes qu'autant que la loi de Dulong et Petit serait générale.

Si d'une part on considère la chaleur atomique comme donnant, en général, la mesure de la complication moléculaire; si, d'autre part, on constate que tous les corps réputés élémentaires ne possèdent pas la même chaleur atomique, on arrive à cette conséquence que le pouvoir de décomposition s'arrête à des combinaisons du même ordre (par exemple les métaux), et aussi à des substances possédant une composition plus simple. Dès lors il n'est pas impossible qu'un corps reconnu composé, puisse posséder la même chaleur atomique qu'un corps réputé simple. Ainsi un peroxyde qui renfermerait un élément d'une chaleur atomique égale à celle de l'hydrogène, soit 2,3 environ, posséderait une chaleur atomique $= 2,3 + 4 = 6,3$, c'est-à-dire sensiblement égale à celle des métaux, du chlore ou de l'iode. L'hypothèse qui ferait du chlore un peroxyde ne serait pas contredite par les déductions tirées des chaleurs spécifiques.

Il paraît invraisemblable d'admettre que des corps réputés simples, qui se remplacent dans les combinaisons, tels que l'hydrogène et les métaux, ou même des corps tels que le silicium et l'étain, pouvant en-

trier dans des combinaisons isomorphes, possèdent des chaleurs atomiques différentes. Mais ce fait n'est pas plus extraordinaire qu'un autre bien constaté, savoir : que des corps simples et des corps reconnus composés, tels que l'hydrogène et l'acide hypoazotique, ou le potassium et l'ammonium, puissent se remplacer pour former des combinaisons analogues et même isomorphes.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'acide hypobromeux, par M. William DANCER (1).

Lorsqu'on ajoute du brome à une solution étendue de potasse, on obtient une liqueur qui décolore les matières colorantes organiques. Soumise à la distillation, cette liqueur donne un produit qui ne possède pas de propriétés décolorantes et qui ne renferme pas de bromures.

Au contact des solutions des carbonates alcalins, le brome donne, avec dégagement d'acide carbonique, une liqueur colorée en jaune, qui possède des propriétés décolorantes. Lorsqu'on expose cette solution à l'air, ou lorsqu'on la chauffe à 30°, elle devient incolore en dégageant du brome et en perdant ses propriétés décolorantes. Une solution de phosphate de soude se comporte de même.

Le brome est absorbé par la chaux éteinte. On obtient une poudre rouge-brun, qui blanchit par l'addition de l'eau. Elle possède une odeur analogue à celle du chlorure de chaux, et décolore les matières colorantes organiques. En filtrant la liqueur on obtient une solution faiblement colorée en jaune, qui, même lorsqu'elle est très-étendue, dégage du brome par l'action des acides minéraux étendus. Lorsqu'on dirige un courant de gaz carbonique dans une solution concentrée d'hypobromite calcique, il se dégage pareillement du brome ; mais lorsqu'on fait passer lentement de l'acide carbonique dans la solution très-étendue et qu'on distille la liqueur dans le vide, le produit distillé renferme, indépendamment d'une certaine quantité de brome libre, de l'acide hypobromeux.

L'hydrate de baryte se comporte avec le brome comme l'hydrate de chaux.

(1) Dissertation inaugurale par le Dalton Scholarship dans Owen's College, à Manchester.

Action du brome sur une solution d'azotate d'argent. — Lorsqu'on agite de l'eau de brome avec une solution d'azotate d'argent, la couleur du brome disparaît, et la liqueur acquiert des propriétés décolorantes. Soumise à la distillation, cette liqueur laisse dégager d'abord du brome; mais les derniers produits sont colorés en jaune paille et sont doués de propriétés décolorantes.

Lorsqu'on effectue cette distillation dans une atmosphère raréfiée, sous une pression de 50 millimètres de mercure, le point d'ébullition ne s'élève pas au delà de 40°, et alors il ne se dégage pas de brome, mais on obtient un liquide acide, jaune paille, très-décolorant. Dès que la température s'élève à 60°, il y a décomposition. Ce liquide a été analysé d'après la méthode de MM. Calvert et Davis. On y a ajouté une solution d'acide sulfureux pur et on a dosé l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique formés. On a trouvé ainsi que le brome et l'oxygène sont unis dans le rapport de 80 à 8 qui est exprimé par la formule



On s'est assuré d'ailleurs que, par l'action du brome sur l'azotate d'argent, la moitié du brome se convertit en acide hypobromeux.

La solution d'acide hypobromeux décompose lentement l'azotate d'argent avec formation de bromure d'argent.

Action de l'eau de brome sur l'oxyde de mercure et sur l'oxyde d'argent. — Lorsqu'on agite de l'oxyde mercurique avec de l'eau de brome, celle-ci perd sa couleur et l'on obtient une solution jaunâtre qui possède l'odeur particulière de l'acide hypobromeux et qui est douée de propriétés décolorantes. On peut la distiller sans décomposition dans une atmosphère raréfiée. Mais, lorsqu'on chauffe à la pression ordinaire la solution concentrée, elle se décompose déjà à 30°.

Lorsqu'on agite de l'eau de brome avec un excès d'oxyde d'argent et qu'on décante rapidement la solution dès qu'elle est décolorée, celle-ci renferme de l'acide hypobromeux; mais lorsqu'on agite cette solution d'acide hypobromeux avec de l'oxyde d'argent, il se manifeste bientôt un dégagement d'oxygène, la liqueur devient incolore, et il se forme du bromure d'argent (1).

Action du brome sur l'oxyde mercurique sec. — Lorsqu'on ajoute du brome à un excès d'oxyde mercurique sec, le mélange s'échauffe for-

(1) Il y a ici réduction réciproque de deux composés oxygénés instables, c'est un nouvel exemple de ces réactions si curieuses observées par MM. Brodie et Schönbein. La réduction s'opère par *double décomposition*, car à l'affinité du brome pour l'argent vient se joindre l'affinité de l'oxygène pour l'oxygène. L'a-

tement. Lorsqu'on chauffe les deux corps dans des tubes scellés, le brome disparaît bientôt et l'on obtient une poudre douée de l'odeur du chlorure de chaux et qui, humectée d'eau, possède des propriétés décolorantes. En présence d'un excès de brome il se forme une masse solide non décolorante. Dans les deux cas, une quantité considérable d'oxygène est mise en liberté.

On s'est assuré par l'analyse que le produit décolorant est formé par un mélange de bromure de mercure, d'hypobromite mercurique et d'oxyde de mercure en excès.

Toutes les méthodes que l'auteur a employées en vue d'obtenir l'acide hypobromeux anhydre ont donné un résultat négatif. Il donne, en terminant, le tableau suivant qui indique la solubilité du brome dans l'eau, déduite d'expériences directes.

Température de l'eau.	Brome dans 100 parties d'eau bromée.
5°	3,600
10	3,327
15	3,226
20	3,208
25	3,167
30	3,126

Action du soufre sur les dissolutions de sels à réaction alcaline.

Décomposition de l'eau bouillante par ce corps,

par M. J. DE GIRARD (1).

1° *Action du soufre sur une dissolution de pyrophosphate de soude.* On a opéré à chaud et en vases clos.

Le soufre agit sur la soude du pyrophosphate; l'acide pyrophosphorique devenu libre se change en acide phosphorique ordinaire; le polysulfure formé se détruit, passe à l'hyposulfite et il se forme du phosphate ordinaire. Dans cette expérience il s'est dégagé de l'acide sulfhydrique.

2° *Action du soufre sur une dissolution de sulfure de sodium.* Il se forme d'abord du polysulfure qui se détruit avec dégagement de HS et la liqueur renferme alors de l'hyposulfite de soude.

tome d'oxygène de l'oxyde vient se combiner avec l'atome d'oxygène de l'acide pour former 1 molécule d'oxygène libre



Cette réaction et d'autres analogues constituent un excellent argument en faveur de cette hypothèse que l'oxygène libre est formé de 2 atomes de ce corps et que le poids moléculaire de l'oxygène est 32.

A. W.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 797 (1863).

Le polysulfure de sodium, chauffé avec de l'eau seulement, décompose celle-ci.

3° *Action du soufre sur l'eau bouillante.* De la fleur de soufre, lavée avec les plus grands soins, a été chauffée avec de l'eau ; il s'est dégagé une grande quantité d'acide sulfhydrique.

Sur la manière dont se comporte le soufre en présence de l'eau,
par M. A. GÉLIS (1).

L'auteur, au sujet du travail récent de M. de Girard, a fait les expériences suivantes :

1° En faisant bouillir dans un ballon de verre 100 grammes de soufre en canon pulvérisé avec 1,500 grammes d'eau distillée, il se forme de l'acide sulfhydrique ; le dégagement a persisté pendant 7 heures, mais le poids du sulfure de plomb recueilli a indiqué que durant ce temps, en admettant la décomposition de l'eau, les 100 grammes de soufre n'en auraient pas même décomposé 1 milligramme.

2° Si, dans une expérience toute semblable, on ajoute au mélange 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, le dégagement d'acide sulfhydrique augmente de beaucoup, au premier moment, et s'arrête au bout d'une heure.

Ce soufre, débarrassé d'acide, ne produit plus d'acide sulfhydrique au contact de l'eau.

3° Quand la fleur de soufre fournit de l'acide sulfhydrique par l'eau en ébullition, on lui enlève cette propriété en la triturant avec un peu d'iode, ou de manganate de potasse.

Tous les échantillons de soufre ne donnent pas d'acide sulfhydrique au contact de l'eau bouillante ; la quantité d'acide produite est toujours faible ; à l'ébullition certains réactifs enlèvent au soufre la propriété de donner de l'acide sulfhydrique.

L'auteur pense que cet acide ne résulte pas de la décomposition de l'eau et il n'est pas éloigné d'admettre, comme M. Planche l'a proposé, que ce fait est dû à la présence dans le soufre d'une matière étrangère, de l'hydrogène peut-être.

L'auteur a traité par le sulfure de carbone un échantillon de fleur de soufre qui fournissait de l'acide sulfhydrique sous l'influence de l'eau, et il en a séparé les deux modifications du soufre : la variété de soufre soluble dans le sulfure de carbone a seule donné du gaz sulfhydrique. La matière étrangère est peut-être de l'hydrure de soufre.

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 1014 (1863).

D'autres causes peuvent intervenir : des traces de cendres ou de carbonate de chaux suffisent pour amener le dégagement d'acide sulfhydrique, et l'auteur conclut de ce fait que des traces d'alcali, provenant du verre, seraient capables de dégager la petite quantité d'acide sulfhydrique qu'on observe. M. Gélis a fait alors quatre essais, à des températures plus élevées, dans des tubes scellés.

Dans les deux premiers essais, on a chauffé pendant trois heures à 150°; dans le troisième on a chauffé pendant six heures à 190° : les résultats ont été négatifs; la quatrième expérience, faite dans les mêmes conditions que la troisième, a été fort différente pour les résultats: à l'ouverture du tube, le liquide avait l'odeur de l'acide sulfhydrique, il noircissait l'acétate de plomb; il rougissait le tournesol et il contenait de l'acide sulfurique.

L'auteur n'admet pas la décomposition de l'eau par le soufre seul.

Quant à la décomposition de l'eau par les polysulfures alcalins, ce fait a été publié par M. Fordos et par lui en 1840. (*Annales de Chimie et de Physique*.)

Purification du cuivre, par MM. E. MILLON et A. COMBAILLE (1):

Suivant les auteurs, les sels de cuivre seraient généralement bleus à l'état de pureté parfaite; la teinte verte qu'ils possèdent quelquefois serait habituellement due au fer, et il suffirait d'une trace de ce corps pour leur communiquer cette couleur.

Le cuivre contient ordinairement aussi de l'arsenic.

Le cuivre à purifier est attaqué par l'acide sulfurique du commerce, étendu de la moitié de son volume d'eau. Au bout de 15 à 20 minutes d'ébullition, tout l'arsenic contenu dans l'acide est précipité; en continuant l'ébullition le cuivre se dissout et l'arsenic reste insoluble.

Lorsque le dégagement d'acide sulfureux est terminé, on verse de l'eau bouillante sur le résidu et on chauffe pour dissoudre tout le sulfate de cuivre; quand le dépôt insoluble s'est séparé, on décante, on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide sulfurique, et le sulfate de cuivre est repris par l'eau chaude d'où il se dépose cristallisé.

Ce sel peut contenir du fer et du zinc. On forme une solution acide avec le sel précédent et on y introduit les électrodes en platine d'une pile. On règle le courant de façon à obtenir un dépôt en lames flexibles et homogènes. Le cuivre ainsi obtenu est parfaitement pur lorsqu'on a maintenu dans la solution le sel de cuivre en grand excès.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1249 (1863).

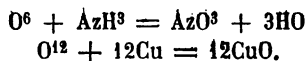
Les auteurs indiquent le procédé suivant pour déceler l'existence de traces de fer :

On enferme des feuilles de cuivre avec une solution de sel cuivrique additionné d'un grand excès d'ammoniaque, dans un flacon bouché à l'émeri qu'on remplit exactement. Si le cuivre et la solution cuivrique sont purs, la liqueur se décolore simplement et il ne se forme pas de dépôt. Pour peu que le métal ou la solution renferment du fer, celui-ci se précipite et se retrouve dans un dépôt jaune qui est formé surtout par du protoxyde de cuivre.

Action de l'ammoniaque sur le cuivre en présence de l'air;
par MM. BERTHELOT et L. FÉAN DE SAINT-GILLES (1).

I. On sait que si l'on arrose d'ammoniaque la tournure de cuivre, elle absorbe l'oxygène et forme de l'oxyde de cuivre et qu'en même temps une partie de l'ammoniaque se transforme en acide azoteux.

Les auteurs ont cherché le rapport existant entre la quantité de l'oxyde de cuivre et celle de l'acide azoteux qui prennent naissance, et ils ont constaté qu'avec l'ammoniaque concentrée ce rapport peut être regardé comme constant. La proportion d'oxygène qui se fixe sur le cuivre est précisément double de celle qui se fixe sur l'ammoniaque :



CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur la composition des minéraux niobifères, par M. H. ROSE (2).

Les combinaisons renfermant le niobium sont beaucoup plus abondantes dans la nature et plus variées que celles qui renferment le tantale. Tandis que le tantale n'a été rencontré, avec certitude, que dans les montagnes de la Scandinavie et près de Limoges, le niobium qui accompagne le tantale dans ces deux localités, s'est trouvé en outre, en Sibérie, aux Etats-Unis, au Groënland et en Bavière. La tantalite et l'ytrotantalite sont les deux seuls minéraux tantalifères con-

(1) *Comptes rendus*, t. Lvi, p. 1170 (1863).

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxviii, p. 389. 1863. N° 2.

nus. Le niobium a été signalé dans la colombite, la samarskite, la fergusonite, la tyrite, le pyrochlore, l'euxenite, l'æschnite et la wöhlerite. Tous ces minéraux renferment le niobium à l'état d'acide hyponiobique.

Colombite (de Bodenmais). Ce minéral est fréquemment altéré. Sa poussière devient alors noire et sa densité augmente, en même temps que la proportion d'acide hyponiobique qu'il contient. Il est partiellement attaqué par l'acide sulfurique concentré, ce qui le distingue des tantalites.

M. Rose cite un grand nombre d'analyses de colombites de Bavière qui ont été faites par lui ou dans son laboratoire. Elles ont toutes donné pour le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide hyponiobique (en y réunissant l'acide stannique et l'acide tungstique) environ 1 : 3,5 ou 1 : 4.

La plupart des analyses ont été faites par le procédé suivant plus ou moins modifié :

La poudre fine, obtenue par lévigation, a été fondue avec 6 fois son poids de carbonate de potasse pur, pendant une demi-heure, sur une lampe à gaz et ensuite pendant 5 minutes sur une lampe à soufflet. La masse verte obtenue s'est dissoute facilement dans l'eau ; il s'est formé du permanganate de potasse, et il s'est déposé de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse. On a ajouté un excès d'acide sulfurique, et on a fait bouillir ; l'acide hyponiobique s'est séparé, légèrement coloré par de l'oxyde de fer. On l'a décoloré à l'aide d'une petite quantité d'une solution aqueuse d'acide sulfureux, et lavé à l'eau chaude, puis calciné.

Dans la liqueur filtrée, on a précipité, par l'hydrogène sulfuré, la petite quantité de cuivre qu'elle peut renfermer, puis on a dosé l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse et la chaux (absence de MgO).

L'acide hyponiobique a été fondu avec un mélange de soufre et de carbonate de soude. Après fusion, la masse a été reprise par l'eau, et l'acide hyponiobique resté indissous a été lavé avec une solution un peu étendue de carbonate de soude ; il se dissout une très-petite quantité d'hyponiobate de soude.

La solution de sulfure de sodium, additionnée d'acide sulfurique étendu, a donné un précipité brun, qui a été grillé puis chauffé dans un courant d'hydrogène. L'acide chlorhydrique lui enlève alors l'étain. Le résidu a été fondu une seconde fois avec du soufre et du carbonate de soude et repris par l'eau. Il est resté un peu d'hyponiobate de soude, qui a été lavé avec du carbonate de soude et décomposé par l'acide

sulfurique. La liqueur additionnée d'acide sulfurique étendu a donné un précipité de sulfure de tungstène.

Les colombites d'Amérique paraissent moins altérées que celles de Bavière. Leur densité est moindre aussi.

Une analyse, faite par M. Schlieper, sur un échantillon de Middletown (Connecticut) d'une densité de 5,47 à 5,49, avait donné pour le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide 1 : 3,17.

M. Chandler a analysé depuis un autre échantillon de Middletown, d'une densité de 5,583 en fragments et de 5,593 en poudre. La poussière était d'un brun chocolat. Il a fait deux analyses, l'une, en suivant à peu près le procédé indiqué plus haut, en fondant toutefois les oxydes de fer et de manganèse avec du bisulfate de potasse, pour leur enlever une petite quantité d'acide hyponiobique, et après fusion de ce dernier avec du soufre et du carbonate de soude, en le traitant encore une fois par le bisulfate de potasse; l'autre analyse en attaquant la substance par le bisulfate de potasse, reprenant par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, et purifiant l'acide hyponiobique, comme il a été indiqué.

Les deux analyses ont donné pour le rapport de l'oxygène de l'acide à celui des bases, 3,1 : 1.

Les colombites du Groënland sont moins altérées encore que les précédentes; leur poussière est plus claire; leur densité est de 5,374 en fragments et 5,376 en poudre.

Trois analyses faites par des méthodes différentes ont donné pour le rapport de l'oxygène de l'acide à celui des bases 3,08 : 1; 3,14 : 1 et 3,1 : 1.

Nous citerons la dernière, exécutée par M. Finkener :

		Oxygène.	
Acide hyponiobique	77,75	15,34	} 15,36
Acide tungstique	0,06	0,01	
Acide stannique	0,04	0,01	
Protoxyde de fer	17,09	3,80	} 4,96
Prot. de manganèse	4,65	1,06	
Chaux	0,31	0,09	
Oxyde de cuivre	0,04	0,01	
	99,94		

La colombite de l'Oural accompagne la samarskite et y est ordinairement mélangée. Elle s'en distingue par sa cassure inégale et matte, tandis que celle de la samarskite est vitreuse et conchoïde.

Elle paraît peu altérée; sa densité est de 5,447 à 5,461.

L'analyse faite par M. Oesten a donné :

		Oxygène.	
Acide hyponiobique	76,66	15,13	} 15,31
Acide stannique	0,42	0,09	
Oxyde d'urane	0,57	0,09	
Protoxyde de fer	14,29	3,16	} 5,00
Prot. de manganèse (par diff.)	7,52	1,69	
Chaux	0,54	0,15	
	100,00		

Il résulte de toutes ces analyses que la composition des colombites non altérées peut être exprimée par la formule :



On sait que la forme cristalline de la colombite est très-voisine de celle du wolfram. M. Rose part de là pour admettre que l'acide tungstique est isomorphe avec l'acide hyponiobique, et que par conséquent l'acide tungstique ainsi que l'acide molybdique renferment 2 atomes de métal comme l'acide hyponiobique. Toutefois les chaleurs spécifiques trouvées par M. Regnault pour les deux métaux ne s'accordent pas avec cette hypothèse.

Samarskite. Densité : 5,6 à 5,7. — Nous nous bornerons à citer les résultats obtenus par M. Finkener (I) et par M. Stephens (II), sans indiquer la marche de l'analyse, ce qui serait trop long.

	(I)	Oxygène.	(II)
Eau	0,45	"	0,40
Acide hyponiobique	47,47	9,20	} 50,17
— tungstique	1,36	0,28	
Sesquioxyde d'urane	11,60	1,93	11,08
Zircone	4,35	1,15	4,25
Acide stannique	0,03	0,01	0,63
Thorine	6,05	0,72	5,55
Yttria	12,61	2,36	} 15,90
Protoxyde de cérium	3,31	0,49	
— de fer	11,08	2,46	10,95
— de manganèse	0,96	0,22	1,61
Oxyde de cuivre	0,25	0,05	"
Magnésie	0,14	0,06	0,64
Chaux	0,73	"	0,64
	100,41		100,82

Il est difficile d'établir une formule d'après ces analyses; mais la samarskite paraît avoir une constitution chimique différente de la colombite, quoiqu'elle s'en rapproche par sa forme.

La zircone et la thorine n'avaient pas encore été trouvées dans ce minéral. La thorine n'a d'ailleurs été signalée que dans la thorite par

Berzelius, dans la monazite par Kersten et dans la pyrochlore par M. Wöhler.

Fergusonite du Groënland. Densité : 5,612.

Analyse de M. Weber :

		Oxygène.	
Acide hyponiobique	48,84	9,63	9,69
Sesquioxyde d'urane	0,35	0,06	
Zircone	6,93	1,82	1,89
Acide stannique	0,35	0,07	
Protoxyde de fer	1,33	0,29	8,42
— de cérium	3,05	0,44	
Yttria	88,61	7,69	
	99,46		

L'auteur admet que la fergusonite est formée d'un mélange des deux combinaisons



M. A. B. Nordenskjöld a fait voir (1) que l'ytterbantélite brune d'Ytterby (Berzelius) a la même composition et la même forme que la fergusonite du Groënland. Elle s'en distingue par l'absence de la zircone.

Tyrite. — Nous avons déjà cité (*Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 14) l'analyse de ce minéral exécutée par M. Potyka.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Séparation de la magnésie de la potasse et de la soude,
par M. Alvaro MEYNOSE (2).

Supposons un mélange de chaux, de magnésie, de potasse et de soude. La liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique ou, s'il est possible, par l'acide azotique seul, est traitée par l'ammoniaque en excès et ensuite par l'oxalate d'ammoniaque. La chaux étant ainsi séparée, on ajoute du phosphate d'ammoniaque ou simplement de l'acide phosphorique et l'on recueille le phosphate ammoniaco-magnésien. On filtre et on calcine pour éliminer les sels ammoniacaux. Si l'on a employé l'acide chlorhydrique ou si la matière contenait des chlorures, on traite le résidu deux ou trois fois par l'acide azotique concentré et l'on calcine. On recueille ce résidu dans un ballon et on l'y traite par

(1) Voy. *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 182.

(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 873 (1863).

l'étain en grand excès et par l'acide azotique. L'acide phosphorique étant ainsi précipité, on filtre et on concentre. On évapore la solution d'azotate qui reste et on calcine le résidu; on amène les alcalis caustiques à l'état de carbonates et on les pèse. On dose enfin la potasse par le chlorure de platine.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du soufre sur un certain nombre de substances organiques,
par M. BRION (1).

En faisant bouillir sur du soufre de l'alcool ordinaire, de l'alcool méthylique, de l'alcool amylique ou de l'acide acétique cristallisable, on constate bientôt un dégagement d'hydrogène sulfuré. L'attaque est toujours très-faible; elle est facilitée par la formation d'une faible quantité de produit sulfuré.

En faisant arriver à plusieurs reprises la vapeur du liquide sur du soufre porté à une température voisine de l'ébullition, ou bien en opérant en vases clos, on a pu se procurer des produits sulfurés plus abondants, mais leur température d'ébullition s'élève progressivement jusqu'à 200°.

Avec la benzine, l'huile de naphte, l'essence de térébenthine, les huiles minérales d'Amérique, on a un dégagement abondant d'hydrogène sulfuré. La naphthaline et la paraffine s'attaquent également; avec cette dernière, surtout, la réaction est énergique.

Sur le butylène, par M. V. DE LUYNES (2).

Le butylène résultant du traitement de l'iodhydrate de butylène, (dérivé de l'érythrite) par l'acétate d'argent, est gazeux à la température ordinaire, doué d'une odeur alliée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther; il brûle avec une flamme rouge, bordée de bleu et fuligineuse. Il bout vers + 3°.

L'acide acétique cristallisable l'absorbe. L'acide sulfurique le dissout en prenant une légère coloration jaune; la liqueur étendue de beaucoup d'eau se trouble; il se rassemble à la surface un liquide moins dense d'une odeur agréable. L'acide iodhydrique concentré l'absorbe

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 876 (1863).

(2) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 1175 (1863).

et forme de l'iodhydrate de butylène. Il est absorbé par le brome avec dégagement de chaleur et fournit alors le bibromure de butylène.

Il résulte de ces faits que l'érythrite est le quatrième terme d'un groupe commençant à l'alcool butylique :

Alcool butylique	$C^8H^{10}O^2$ monatomique.
Butylglycol	$C^8H^{10}O^4$ diatomique.
Inconnu	$C^8H^{10}O^6$ triatomique.
Erythrite	$C^8H^{10}O^8$ tétratomique.

L'auteur a aussi préparé l'érythrite chlorhydrique; c'est une belle substance blanche, d'une saveur fraîche et amère, fusible, susceptible de donner par l'évaporation lente de beaux cristaux semblables à ceux de l'érythrite mais solubles dans l'éther.

Sur les hydrures des radicaux alcooliques contenus dans les produits de la distillation du *cannel-coal*, par M. C. SCHÖRLEMMER (1).

L'huile de houille légère a reçu dans ces dernières années des applications si nombreuses et si importantes, que le goudron obtenu dans la fabrication du gaz ne suffit plus pour la préparation de cette huile, et qu'on a commencé, depuis quelque temps, à soumettre à la distillation des quantités considérables de houilles dans le but d'obtenir les produits les plus volatils qui se forment dans cette opération. Le rendement est d'autant plus considérable, que la température à laquelle la houille se décompose est plus basse et qu'on évite avec plus de soin de soumettre à l'action d'une température rouge les produits une fois formés. L'huile légère qui a été employée dans ces recherches provenait de la distillation du *cannel-coal* de Wigan (Lancashire), et cette distillation était effectuée de telle sorte que la partie inférieure seulement des cornues était portée au rouge.

Il a été impossible de séparer de l'huile brute, par distillation fractionnée, des carbures à point d'ébullition constant. On a obtenu en grande quantité un produit bouillant entre 35° et 45°, et un autre dont le point d'ébullition était situé au-dessus de 61°. Pour purifier les produits contenus dans la partie de l'huile qui distille au-dessous de 120°, on a employé le procédé suivant :

Cette huile a été agitée avec son volume d'acide sulfurique du commerce; au bout de quelque temps le mélange a laissé dégager de l'acide sulfureux en abondance. Après un contact prolongé pendant quelques jours, on a décanté la partie surnageante, on l'a lavée à l'eau

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXV, p. 103. [Nouv. sér., T. XLIX.] Janvier 1863.

et rectifiée; il est resté dans la cornue une quantité considérable d'une matière résineuse noire, et le produit distillé renfermait de la benzène, du toluène, et les carbures non attaquables par l'acide sulfurique.

Pour la purification ultérieure de ces carbures on a employé le procédé indiqué par M. Greville Williams, et qui consiste à agiter l'huile à plusieurs reprises avec de l'acide azotique concentré, aussi longtemps que les liqueurs acides étendues d'eau laissent déposer des produits nitrés. L'huile a ensuite été lavée avec de l'eau, séchée sur de la potasse caustique, et rectifiée sur du sodium, jusqu'à ce que ce métal ne fût plus attaqué. Par la distillation fractionnée on a isolé les quatre carbures suivants :

		Points d'ébullition.
Hydrure d'amyle	C^5H^{12}	39° à 40°
Hydrure de caproyle	C^6H^{14}	68 à 70
Hydrure d'œnanthyle	C^7H^{16}	98 à 99
Hydrure de capryle	C^8H^{18}	119 à 120

L'hydrure d'amyle est un liquide léger, mobile, doué d'une odeur agréable. Densité à 17° = 0,636.

M. Greville Williams a signalé récemment l'hydrure d'amyle parmi les produits de la distillation du *boghead* (1).

L'hydrure de caproyle ou d'hexyle C^6H^{14} est un liquide léger, mobile, doué d'une odeur aromatique agréable. Il bout à 68°-70°. Densité à 15°,5 = 0,678; densité de vapeur = 2,98; densité de vapeur théorique = 2,98.

L'auteur fait observer que le pétrole américain contient, d'après MM. Pelouze et Cahours, une grande quantité de ce carbure.

L'hydrure d'œnanthyle ou d'heptyle C^7H^{16} bout de 98 à 99°. Densité = 0,709 à 17°,5; densité de vapeur = 3,49; densité de vapeur théorique = 3,46.

Lorsqu'on dirige du chlore dans de l'hydrure d'heptyle, le liquide

(1) M. G. Williams a isolé des huiles légères provenant de la distillation du *boghead*, indépendamment des carbures C^nH^{2n-6} , et C^nH^{2n} , des carbures C^{2n+4} , et parmi ces derniers, un carbure C^6H^{14} qu'il a désigné provisoirement sous le nom de *propyle*. Mais ce carbure pouvait être soit du propyle $\left\{ \begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ C^3H_7 \end{smallmatrix} \right.$, soit de l'hydrure de caproyle $\left\{ \begin{smallmatrix} C^6H^{13} \\ H \end{smallmatrix} \right.$. M. Greville Williams admet la réalité de la dernière supposition. Il a réussi, en effet, à extraire des mêmes huiles légères un carbure bouillant entre 30 et 40°, et dont la composition était représentée par la formule



Ce carbure d'hydrogène ne peut être que de l'hydrure d'amyle, et ce fait justifie la supposition que les autres carbures C^nH^{2n+2} que M. Greville Williams a retirés des huiles légères du goudron de *boghead*, sont les homologues du gaz des marais.

A. W.

s'échauffe et il se forme des produits de substitution qui ne sont pas tous volatils sans décomposition. En soumettant à la distillation fractionnée les produits chlorés qui passent sans altération, on obtient une quantité assez notable d'un liquide bouillant de 150 à 152° (non corrigé), et qui possède la composition du chlorure d'œnanthyle $C^7H^{14}Cl$.

Le chlorure d'œnanthyle est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable, brûlant avec une flamme fuligineuse bordée de vert et possédant à 19° une densité de 0,891.

Lorsqu'on le chauffe pendant quelque temps, de 120 à 130°, avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, il se sépare du chlorure de potassium; la liqueur alcoolique, mélangée d'eau, laisse surnager de l'acétate d'œnanthyle sous forme d'une huile légère et douée d'une odeur de fruits analogue à celle de l'acétate d'amyle. Cet éther est très-facilement décomposé par la potasse caustique, avec formation d'alcool œnanthylique. Celui-ci possède une odeur analogue à celle de l'alcool caprylique préparé avec l'huile de ricin. Indépendamment du chlorure d'œnanthyle, il se forme, dans l'action du chlore sur l'hydrure d'œnanthyle, d'autres produits chlorés, volatils sans décomposition, mais qu'on n'a pas pu obtenir avec un point d'ébullition constant. En les chauffant avec du sodium on a enlevé le chlore et on a obtenu un carbure d'hydrogène bouillant entre 95 et 100° et possédant la composition de l'œnanthylène C^7H^{14} .

L'hydrure de capryle ou d'octyle C^8H^{18} bout de 119 à 120°. Densité à 17°,5 = 0,719. Densité de vapeur = 3,98. Densité de vapeur théorique = 3,95. Il est probablement identique avec le carbure d'hydrogène C^8H^{18} que M. Greville Williams a extrait des huiles de boghead, et qu'il a désigné sous le nom de *butyle*. Le chlore agit sur l'hydrure de capryle comme sur l'hydrure d'œnanthyle. Une partie des produits chlorés formés se décompose à l'ébullition avec dégagement d'acide chlorhydrique et dépôt de charbon. On a pu séparer des produits non décomposés un chlorure bouillant de 170 à 172° (non corrigé) et possédant la composition et les propriétés du chlorure de capryle $C^8H^{17}Cl$.

Le chlorure de capryle est un liquide incolore, doué d'une odeur faible mais agréable d'oranges, d'une densité de 0,892 à 18°.

Les produits chlorés supérieurs, formés par l'action du chlore sur l'hydrure de capryle, sont facilement décomposés par le sodium, avec formation de la combinaison bleue décrite par M. J. Bouis. Après plusieurs traitements par le sodium, on a obtenu un hydrogène carboné bouillant entre 115 et 125°, et dont la plus grande partie a distillé entre

115 et 117°. Ce corps possède la composition du caprylène. L'auteur s'est assuré que les huiles du *cannel-coal*, bouillant à des températures élevées, renferment de même des carbures d'hydrogène inattaquables par les acides les plus énergiques, et il paraît, d'après cela, que toute la série des hydrures existe dans ces produits. La paraffine, qui résiste à l'action de tous les acides, forme peut-être l'un des termes les plus élevés de cette série. Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Roscoe (1).

Action du chlorure d'iode sur l'éthylène et sur le propylène,
par M. Maxwell SIMPSON (2).

M. Maxwell Simpson a décrit, dans une précédente communication, un chloro-iodure d'éthylène C^4H^4ICl qui a été obtenu en faisant réagir le chlorure d'iode sur l'iodure d'éthylène. Il s'est assuré depuis que le même corps peut être formé par l'action du chlorure d'iode sur le gaz éthylène. On fait passer ce gaz à travers une solution aqueuse de chlorure d'iode, on lave avec de la potasse caustique l'huile rouge qui se dépose au fond du vase, et on distille. Ce qui passe au-dessus de 145° est le chloro-iodure d'éthylène.

La densité de ce corps est égale à 2,151. Chauffé avec une solution alcoolique de potasse, il forme de l'iodure de potassium et il dégage un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert et qui est probablement l'éthylène chloré. Dans cette réaction le chloro-iodure d'éthylène se comporte comme l'iodhydrate d'éthylène chloré



Le propylène dérivé de la glycérine forme de même une huile, lorsqu'on le fait passer à travers une solution de chlorure d'iode. Pour purifier ce corps oléagineux, il est nécessaire de le distiller dans le vide, et de rejeter les produits qui passent en premier et en dernier lieu.

Le chloro-iodure de propylène C^6H^6ICl est un liquide incolore lorsqu'il est récemment préparé. Il possède une odeur éthérée et une saveur douce. Sa densité, à 0°, est égale à 1,932. Lorsqu'on essaye de le distiller à la pression ordinaire, il se décompose en dégageant de l'acide

(1) MM. Pelouze et Cahours ont récemment démontré, dans le pétrole d'Amérique, l'existence d'un grand nombre de carbures d'hydrogène de la formule générale C^nH^{2n+2} qu'on peut considérer comme des hydrures des radicaux alcooliques. Non-seulement ces auteurs ont signalé dans ce pétrole les hydrures extraits du boghead par M. Schorlemmer, mais encore plusieurs autres homologues. (Voyez dans ce volume, p. 228 et 408.) F. L.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 278. Octobre 1862.

iodhydrique. La potasse alcoolique le dédouble en iodure de potassium et en un liquide très-volatil qui est probablement le chlorure d'allyle C^6H^5Cl . En appliquant ces procédés à d'autres hydrocarbures, on obtiendrait probablement des produits semblables à ceux qui viennent d'être décrits.

Remarques sur la benzine monochlorée et monobromée;
par M. Alfr. RICHE.

J'ai montré dans un travail publié en 1861 (1) que le chlorure de phényle avait les propriétés qu'aurait la benzine monochlorée et qu'il serait convenable de donner à ce corps ce dernier nom.

Depuis, M. Church, après avoir préparé la benzine monochlorée (2) directement avec la benzine, a conclu à l'identité des deux corps chlorés. Le fait paraît vraisemblable; cependant il reste un dernier point à éclaircir, c'est la réaction de la potasse alcoolique.

M. Church dit en effet : « Une solution alcoolique de potasse réagit avec énergie sur la benzine chlorée brute; il se forme du chlorure de potassium et de l'acide phénique. »

Or j'avais constaté autrefois et je viens de vérifier de nouveau que le chlorure de phényle pur, tenu pendant 15 heures en ébullition dans un tube scellé avec un grand excès d'une solution alcoolique concentrée de potasse, ne s'attaque pas sensiblement. L'eau sépare inaltérée la presque totalité du chlorure de phényle et la solution aqueuse de potasse saturée par l'acide azotique ne précipite pas sensiblement par l'azotate d'argent.

Les expériences de MM. Couper, Fittig, Church et les miennes, tendent à prouver également que le bromure de phényle et la benzine monobromée sont identiques, et que ce corps bromé est le correspondant du corps chloré précédent. En effet, M. Fittig a montré que le sodium réagissait sur le bromure de phényle pour donner le phényle, et j'ai fait voir de mon côté qu'il y avait de la benzine régénérée dans cette action. Ces deux réactions se produisent en même temps; M. Church vient de confirmer ce double fait pour le chlorure de phényle.

Le phényle $\left. \begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{smallmatrix} \right\}$ se dédouble partiellement en benzine C^6H^6 et en un carbure C^6H^4 découvert par M. Church.

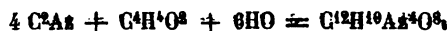
(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 13.

(2) Voyez dans ce volume, p. 460. Septembre 1863.

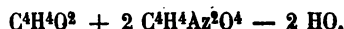
Action du cyanogène sur l'aldéhyde, par MM. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES (1).

II. Lorsqu'on fait passer du cyanogène à travers de l'aldéhyde brute, obtenue par la condensation directe des produits les plus volatils provenant de l'action de l'alcool sur le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il se forme un précipité blanc qui a l'apparence de l'oxamide, mais dont la composition est représentée par $C^{12}H^{10}Az^4O^8$.

Cette formule représente les éléments du cyanogène unis à ceux de l'aldéhyde et de l'eau :



Quant à sa constitution, il est vraisemblable qu'elle répond à une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide moins de l'eau :



comparable à celle que l'aldéhyde forme soit avec l'acétal, soit avec les acides.

Sur quelques dérivés de l'hydrate d'amylène, par M. Ad. WURTZ (2).

Hydrate de biamylène ou éther amylnique. Lorsqu'on traite l'iodhydrate d'amylène par l'eau et l'oxyde d'argent, il se forme, outre l'amylène et l'hydrate d'amylène, un produit qui bout à 163° . C'est un liquide insoluble dans l'eau, doué d'une odeur aromatique dont la composition se représente par la formule $C^{10}H^{22}O$ qui est celle de l'oxyde d'amyle. Il n'est point identique mais isomérique avec ce corps, et il existe entre eux les mêmes relations qu'entre l'hydrate d'amylène et l'alcool amylique.

On pourrait le nommer *hydrate de biamylène* pour indiquer qu'il renferme 2 molécules d'amylène combinées à 1 molécule d'eau. Le gaz iodhydrique le change en iodhydrate d'amylène; chauffé pendant longtemps de 180° à 200° , il se dédouble en amylène et en hydrate d'amylène.

Les formules $\left. \begin{smallmatrix} C^5H^{11} \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ et $\left. \begin{smallmatrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{smallmatrix} \right\} O$, représentent l'alcool amylique et l'éther amylique; on peut représenter l'hydrate d'amylène et l'éther amylnique par les formules C^5H^{10}, H^2O et $\left. \begin{smallmatrix} C^5H^{10} \\ C^5H^{10} \end{smallmatrix} \right\} H^2O$.

(1) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 4170 (1863).

(2) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 479. — Voyez pour la première partie de ce travail *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 396 (1862).

Acétate d'amylène. Ce corps a été préparé par l'action de l'iodhydrate d'amylène sur un mélange refroidi d'acétate d'argent et d'éther ordinaire. Cet acétate, parfaitement neutre et bouillant vers 125°, se dédouble en grande partie en acide acétique et en amylène lorsqu'on le chauffe vers 200°. Cette réaction permet d'envisager l'acétate d'amylène comme une combinaison d'acide acétique et d'amylène.

Chlorhydrate d'amylène. Ce corps bout vers 90°; sa densité à 0° est 0,883. Sa densité de vapeur, prise à 193°, est 3,58, très-voisine du théorique 3,68, qui répond à une condensation de ce chlorhydrate en 2 volumes. Cette densité, prise à de hautes températures au bain d'huile et dans la vapeur de mercure, fournit des nombres qui sont sensiblement la moitié des précédents :

A 291° on a obtenu	1,808
Dans la vapeur de mercure on a obtenu	1,740

Mais ces nombres expriment en réalité la densité d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'amylène, car en ouvrant les ballons sous le mercure on trouve un résidu d'acide chlorhydrique libre.

Celui-ci est plus ou moins considérable, suivant que le refroidissement a été plus ou moins brusque, parce qu'une certaine portion de cet acide se recombine à l'amylène pendant le refroidissement.

Le chlorhydrate d'amylène se dédouble entièrement à une température élevée en acide chlorhydrique et en amylène. Lorsqu'on le chauffe avec de l'ammoniaque, il y a de l'amylène mis en liberté.

Remarques sur l'hydrate d'amylène, par M. BERTHELOT (1).

L'éther amychlorhydrique de l'alcool de fermentation, traité par l'acétate et le benzoate de soude, fournit de l'amylène précisément dans les mêmes conditions que le chlorhydrate d'amylène.

L'éther amychlorhydrique de l'amylène permet de préparer des éthers amyliques à acides oxygénés, capables de reproduire l'hydrate d'amylène; ce dernier est donc un alcool, aussi bien que l'alcool amylique de fermentation.

Observations additionnelles sur les principes immédiats des lichens, par M. J. STENHOUSE (2).

M. Schunck a exprimé l'opinion que les différents composés obtenus en faisant bouillir les acides lécanorique, érythrique, alpha- et bété-

(1) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 844.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, p. 263; 3 octobre 1862.

orselliques, avec de l'alcool, constituaient tous un seul et même éther, savoir : la pseudo-érythrine de Heeren.

M. Hesse a extrait récemment du *Rocella tinctoria*, var. *fuciformis*, un principe colorable auquel il a restitué le nom d'*érythrine* (Heeren). En faisant bouillir ce corps avec de l'alcool concentré, il a obtenu un corps qu'il nomme *éther orsellinique*, et dont il représente la composition par la formule $C^{16}H^7(C^4H^5)O^8$.

Dans cet éther il a réussi à remplacer 2 atomes d'hydrogène par 2 atomes de brome ou de chlore. L'auteur cite quelques expériences qui confirment les faits avancés par M. Hesse.

M. Stenhouse a montré, dès 1848, que lorsque l'éthylérythrine (alors connue sous le nom d'*éther-érythrique*) est soumise à l'ébullition avec de la baryte ou de la potasse caustique, il se dégage des vapeurs d'alcool et qu'il se forme de l'érythroglucine (érythromannite, érythrite) et de l'orcine. Dans les mêmes circonstances l'acide alpha-orsellique (principe colorable de divers lichens du genre *Lecanora*, *Varioraria*, *Evernia*) ne donne que de l'orcine. Mais, chose curieuse, lorsqu'on fait bouillir son éther avec de la chaux ou un autre alcali, il se forme, indépendamment de l'orcine, de l'érythroglucine $C^8H^{10}O^6$.

Le groupe éthylique du composé éthyl-alpha-orsellique paraît donc jouer un certain rôle dans la production de l'érythromannite. Si l'on remplace l'éthyle par le méthyle, et si l'on soumet à l'action des alcalis le composé méthyl-alpha-orsellique, on n'obtient que de l'orcine et pas trace de composé analogue à l'érythroglucine.

Considérant la grande analogie de l'érythroglucine avec la mannite, l'auteur a été conduit à traiter le premier composé par l'acide iodhydrique. Il a employé le procédé décrit par MM. Wanklyn et Erlenmeyer pour la réduction de la mannite, et il a obtenu une petite quantité d'un corps oléagineux, doué d'une odeur éthérée, plus dense que l'eau, qui, mêlé à un excès d'iode, est devenu incolore, après un traitement convenable, et a passé à la distillation à 90°. Il a donné à l'analyse $C = 27,39$ et $H = 5,75$, nombres qui se rapprochent de ceux que donneraient l'iodure de propyle ou l'iodure de butyle (1).

En terminant, l'auteur donne quelques équations qui expriment,

(1) Voir la note de M. de Luynes dans ce volume, p. 469.

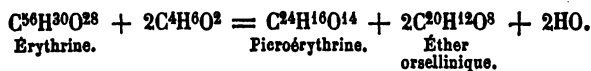
Nous croyons devoir communiquer ici une note manuscrite qui accompagnait le mémoire de M. Stenhouse :

A. W.
« J'ai appris récemment qu'une expérience semblable, faite avec l'érythromannite par M. de Luynes, a été décrite dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences* du 13 octobre 1862. Mon mémoire a été communiqué à la Société royale dix jours avant cette date. Mes expériences ont été faites dans le cours du mois de juin. »

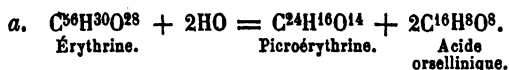
J. STENHOUSE.

d'après lui et d'autres auteurs, les métamorphoses de quelques-uns des corps extraits des lichens.

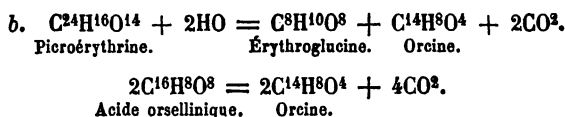
1. Action de l'alcool bouillant sur l'érythrine.



II. Action des alcalis bouillants sur l'érythrine.



Par une action ultérieure la picroérythrine est transformée en érythroglucine, orcine et acide carbonique, et l'acide orsellinique en acide carbonique et en orcine.



Sur la robinine, nouveau glucoside extrait des fleurs d'acacia (*Robinia pseudo-acacia*), et sur les relations de ce corps avec le quercitrin, par MM. C. ZWENGER et F. DRONKE (1).

La robinine s'extrait des fleurs fraîches d'acacia par l'eau bouillante. L'extrait aqueux, évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, est repris par l'alcool bouillant. La solution alcoolique, distillée pour enlever l'alcool, puis abandonnée à elle-même, dépose des grains cristallins, qui sont exprimés entre des doubles de papier et lavés à l'alcool froid, puis dissous dans l'eau bouillante et purifiés par l'addition d'une certaine quantité d'acétate de plomb. Ce sel ne précipite que les matières étrangères. La liqueur filtrée est précipitée à chaud par l'hydrogène sulfuré et filtrée de nouveau; par le refroidissement, elle dépose des cristaux jaunâtres de robinine, qui sont purifiés par plusieurs cristallisations.

La robinine est neutre aux réactifs, insipide, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, beaucoup plus soluble à chaud, insoluble dans l'éther. Elle fond vers 193° en un liquide jaune qui se solidifie sans cristalliser; le produit fondu fixe de l'eau quand on le met en contact avec ce liquide et cristallise; à 100° cette eau se dégage,

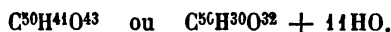
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Tome supplémentaire I. 1861, p. 357.

Les alcalis fixes, caustiques et carbonatés, dissolvent la robinine et se colorant en jaune. L'acide azotique concentré la transforme en acide oxalique et en acide picrique.

Elle réduit rapidement à l'ébullition la solution alcaline d'oxyde de cuivre et le chlorure d'or, mais pas sensiblement l'azotate d'argent.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus la dédoublent facilement à l'ébullition; il se dépose de la quercétine et il reste un sucre en dissolution. La synaptase ne dédouble pas la robidine.

Elle a donné à l'analyse des nombres que les auteurs expriment par la formule :



Les analyses de la quercétine obtenue s'accordent avec celles de M. Hlasiwetz et de M. Rigaud et avec la formule $C^{26}H^{10}O^{12}$ proposée par M. Wurtz. Le produit dérivé de la robinine est identique avec celui que fournit le quercitrin.

Quant au quercitrin, il diffère de la robinine par l'ensemble de ses propriétés chimiques et physiques.

Les auteurs l'ont extrait du quercitron au moyen de l'alcool bouillant; ils ont chassé l'alcool par distillation et précipité les matières étrangères par l'acétate de plomb avec addition d'une petite quantité d'acide acétique. La combinaison d'oxyde de plomb et de quercitrin est soluble dans l'acide acétique. En décomposant la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré et en évaporant, ils ont obtenu le quercitrin en grains cristallins, qu'ils ont purifiés par des cristallisations répétées.

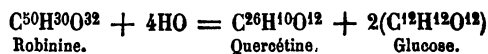
Ce qui distingue surtout le quercitrin de la robinine, c'est sa forme cristalline, sa faible solubilité dans l'eau bouillante et la propriété qu'il possède d'être précipité par l'acétate de plomb neutre.

Les auteurs ont trouvé pour le quercitrin des nombres s'accordant avec la formule $C^{38}H^{18}O^{20} + 6HO$.

Le sucre du quercitrin est cristallisable et non fermentescible. Il réduit la liqueur cupropotassique comme le sucre de robinine. Il ne donne que de l'acide oxalique lorsqu'on le traite par l'acide azotique.

Le sucre de la robinine est incristallisable et non susceptible de fermenter. Traité par l'acide azotique, il fournit principalement de l'acide picrique en même temps qu'une petite quantité d'acide oxalique.

Le dédoublement de la robinine peut être exprimé par l'équation :



La quantité de quercétine trouvée s'accorde avec ces rapports.

Recherches relatives à l'action du brome sur le bromure d'acétyle et étude de l'acide tribromacétique, par M. H. GAL (1).

Préparation du bromure d'acétyle. Le moyen suivant est très-facile : on introduit dans une cornue 3 équivalents d'acide acétique cristallisable et 2 équivalents de phosphore rouge, puis on verse par un tube effilé 6 équivalents de brome. Il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme du bromure d'acétyle qu'on sépare par distillation.

Bromure d'acétyle monobromé. On fait réagir dans un tube scellé 6 grammes de bromure d'acétyle avec 8 grammes de brome, et on chauffe pendant quelques heures entre 50 et 60°, en ayant soin de déboucher une ou deux fois le tube pour permettre au gaz bromhydrique de s'échapper. Lorsque la décoloration est complète, on distille; la plus grande partie du liquide passe de 151 à 153°. Ce liquide a la composition du bromure d'acétyle monobromé.

Ce corps se colore à la distillation; il fume à l'air humide; l'eau le dissout à la longue en donnant de l'acide bromhydrique et de l'acide bromacétique. On peut obtenir facilement ce dernier corps à l'état cristallisé en abandonnant à l'air une certaine quantité du bromure.

Le bromure d'acétyle monobromé attaque vivement l'alcool; une eau alcaline sépare de ce liquide une huile douée d'une odeur irritante qui est l'éther bromacétique.

Bromure d'acétyle bibromé $C^4HBr^2O^2, Br$. Cet isomère du bromal bout à 194°; il s'obtient en chauffant pendant plusieurs jours à 150° dans des tubes scellés, 1 équivalent de bromure d'acétyle et 2 équivalents de brome. Le liquide obtenu bout presque entièrement à 194°.

Ce bibromure est incolore, fumant à l'air; il se précipite au fond de l'eau et ne s'y dissout que lentement, même à la température de l'ébullition. L'alcool l'attaque vivement et fournit de l'éther bibromacétique qui bout à 194°.

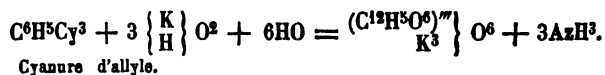
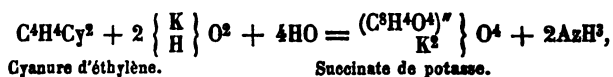
Bromure d'acétyle tribromé $C^4Br^3O^2, Br$. On chauffe vers 200° le composé précédent avec un excès de brome; le bromure tribromé distille de 220 à 225°. C'est un liquide jaunâtre, fumant à l'air. L'eau l'attaque à la longue et fournit de beaux cristaux d'acide tribromacétique. L'alcool le change en éther tribromacétique bouillant vers 225°.

Acide tribromacétique $C^4Br^3HO^4$. C'est un corps cristallisé, fondant à 135° et bouillant à 250°. Il se comporte avec la potasse comme l'acide trichloracétique, c'est-à-dire qu'il donne du formiate et du bromoforme.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1257 (1863).

Sur la synthèse d'acides tribasiques, par M. Maxwell SIMPSON (1).

Dans un mémoire précédent, l'auteur a démontré que les cyanures des radicaux diatomiques (des glycols) donnent, lorsqu'on les traite par la potasse, des acides bibasiques qui renferment 4 équivalents de carbone de plus que les radicaux dont ils dérivent. L'analogie conduit à admettre que les tricyanures donneraient dans ces circonstances des acides tribasiques. Ainsi, le cyanure d'éthylène formant de l'acide succinique par l'action de la potasse, on pourrait supposer que le cyanure d'allyle donnerait un acide tribasique $C^{12}H^8O^{12}$.



Cette supposition a été confirmée par les expériences suivantes :

Une molécule de tribromure d'allyle $C^6H^5Br^3$ a été chauffée au bain-marie, en vase clos, avec 3 molécules de cyanure de potassium et une quantité notable d'alcool. Au bout de seize heures on a trouvé que le cyanure de potassium avait été converti presque entièrement en bromure. On a séparé la solution alcoolique, qui devait contenir le tricyanure d'allyle, on y a dissous de la potasse solide, et on a fait bouillir la solution au bain-marie. Elle a laissé dégager une quantité notable d'ammoniaque. Aussitôt que ce dégagement a cessé, l'alcool a été distillé et le résidu a été sursaturé avec précaution par l'acide azotique, qui a mis en liberté l'acide organique formé et a décomposé partiellement une matière noire goudronneuse. Le tout a été amené à siccité à une basse température, et le résidu sec a été épuisé par l'alcool qui a dissous l'acide organique libre. La solution alcoolique ayant été évaporée à siccité, le résidu a été neutralisé par l'ammoniaque, et la solution ammoniacale a été précipitée par l'azotate d'argent. Finalement l'acide a été séparé du sel argentique par l'hydrogène sulfuré, et purifié par deux cristallisations dans l'eau. Les cristaux obtenus ayant été soumis à l'analyse, on a obtenu des nombres qui concordent bien avec la formule



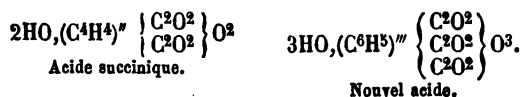
Le sel d'argent lui-même renferme $C^{12}H^5Ag^3O^{12}$.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 236. Juillet 1862.

Le nouvel acide forme des cristaux presque incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils possèdent une saveur acide agréable. Leur solution donne avec l'acétate de plomb un précipité abondant, soluble dans l'acide acétique concentré. Neutralisée, cette solution donne, avec le perchlorure de fer, un précipité rouge-brun. Elle ne précipite ni la solution de chlorure de barium, ni celle de chlorure de calcium, mais par l'addition d'une certaine quantité d'alcool à ces mélanges, on obtient des précipités abondants. Ces réactions sont semblables à celles de l'acide succinique, mais le nouvel acide se distingue de ce dernier par la manière dont il se comporte lorsqu'on le chauffe. Il fond à 158° et se décompose à une température plus élevée.

La nature tribasique de cet acide, déjà évidente par son mode de formation, se déduit de la composition du sel d'argent.

L'auteur n'a pas encore réussi à obtenir le tricyanure d'allyle dans un état de pureté suffisante pour l'analyse. Il exprime par les formules suivantes les relations qui existent entre l'acide succinique et le nouvel acide :



Sur les additions synthétiques de l'acide hypochloreux hydraté et de l'eau oxygénée à divers corps organiques, par M. L. CARIUS (1).

Dans une Notice préalable publiée il y a quelques mois (2), M. Carius a annoncé quelques résultats concernant la combinaison directe de l'acide hypochloreux hydraté avec l'éthylène et la formation du glycol chlorhydrique dans ces circonstances. Il donne aujourd'hui un travail étendu sur ce sujet. Nous en extrayons les faits suivants :

Pour préparer la solution d'acide hypochloreux, M. Carius emploie le procédé de M. Balard, lequel consiste à introduire dans des flacons de 1 litre environ 15 grammes d'oxyde de mercure et une petite quantité d'eau. Il est convenable d'employer l'oxyde précipité et chauffé à 300 degrés. Après avoir agité on filtre, au bout d'un quart d'heure. L'oxyde est transformé en oxychlorure brun, et la solution ne renferme qu'une très-petite quantité de sublimé. Il convient de ne pas employer cette solution à l'état concentré et d'y ajouter une petite quantité

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 195. [Nouv. sér., t. L.] Mai 1863.

(2) Voyez dans ce volume, p. 217.

d'oxyde de mercure. Cette substance absorbe le chlore que la solution d'acide hypochloreux tend à dégager lorsqu'elle est étendue, et qu'elle dégage abondamment lorsqu'elle est concentrée.

Amylène et hydrate d'acide hypochloreux. — Une solution aqueuse d'acide hypochloreux dissout très-facilement l'amylène avec formation de chlorhydrate d'amylène (1). Ce corps, que M. Bauer n'a pas réussi à isoler avec l'amylglycol, peut être obtenu aisément lorsqu'on opère comme il suit :

A une solution d'acide hypochloreux renfermant de 1 à 2 % d'acide et mêlée encore d'oxychlorure de mercure et d'un excès d'oxyde de mercure, on ajoute peu à peu de l'amylène dans la proportion de 1 molécule de ce dernier corps pour 2 de chlore. L'opération se fait dans un flacon bouché à l'émeri qu'on agite fréquemment. La combinaison s'effectue rapidement. Dès que l'odeur de l'acide hypochloreux a disparu, on filtre la solution aqueuse du chlorhydrate d'amylène; on précipite par l'hydrogène sulfuré le mercure dissous; on neutralise la solution filtrée par le carbonate de soude et on lui enlève le chlorhydrate d'amylène en l'agitant avec de l'éther. L'éther ayant été distillé au bain-marie, on déshydrate le chlorhydrate d'amylène, en l'exposant au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, dans une atmosphère raréfiée, puis on le rectifie.

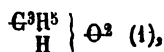
Le chlorhydrate d'amylène $C_5H_{11}ClO$ est un liquide incolore, peu mobile, doué d'une odeur forte rappelant celle de l'acide valérique. Il tombe au fond de l'eau et s'y dissout très-facilement, mais non en toutes proportions. Cette eau ne peut être séparée que difficilement par la distillation. L'éther chlorhydrique passe facilement avec les vapeurs d'eau. Pur, il bout à 155° environ; mais lorsqu'il ne renferme que des traces d'eau, il bout à une température inférieure, et le point d'ébullition ne monte que très-lentement. Le chlorhydrate dissout le sublimé corrosif en abondance et ne peut pas en être séparé par la distillation, mais il y a réduction et formation de calomel. Traité par la potasse, il fournit de l'oxyde d'amylène qui possède tous les caractères indiqués par M. Bauer.

Chlorhydrate de cétène. — On introduit de petites quantités de cétène dans une solution d'acide hypochloreux renfermant au plus 1 % d'acide. On agite continuellement le flacon refroidi dans l'eau glacée

(1) La nomenclature adoptée par M. Carius est impropre, à mon sens. Chlorhydrate d'amylène signifie combinaison d'acide chlorhydrique avec l'amylène. Le composé dont il s'agit est le chlorhydrate d'oxyde d'amylène ou l'amylglycol chlorhydrique.
A. W.

jusqu'à ce que l'odeur de l'acide hypochloreux ait disparu. En agitant l'oxychlorure de mercure avec l'éther, on lui enlève une substance qui reste sous la forme d'un corps oléagineux après l'évaporation de l'éther. Cette substance renferme une petite quantité de sublimé dont on la débarrasse en l'agitant avec une solution de chlorure d'ammonium. Pour la débarrasser d'une petite quantité de cétène, on la chauffe à 250° dans un courant de gaz carbonique. Les analyses de ce liquide conduisent à la formule $C^{16}H^{33}ClO$ qui représente le chlorhydrate de cétène (*cétylglycol chlorhydrique*). Ce corps ne se solidifie pas à - 15°. Il distille vers 300° sans altération. La potasse lui enlève HCl et le convertit en une matière solide, cristallisable en petites aiguilles fines, et qui constitue probablement l'oxyde de cétène $C^{16}H^{32}O$ (*oxyde de cétène*).

Les faits précédemment établis autorisent la supposition que l'acide hypochloreux peut se combiner avec une foule de matières organiques fonctionnant comme radicaux ou non saturées, pour former des oxychlorures correspondant à ces radicaux. Ainsi l'alcool allylique



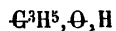
en fixant $ClHO$, pourrait former de la monochlorhydrine $\left. \begin{array}{c} C^3H^5 \\ H^2 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{c} O^2 \\ Cl \end{array} \right\}$;

l'acide maléique $\left. \begin{array}{c} C^4H^2O^2 \\ H^2 \end{array} \right\} O^2$, en fixant $ClHO$, pourrait former l'acide monochloromalique ou l'acide tartrique monochlorhydrique (premier chlorure de l'acide tartrique) $\left. \begin{array}{c} C^4H^2O^2 \\ H^3 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{c} O^3 \\ Cl \end{array} \right\} \quad (2).$

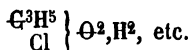
Les recherches de l'auteur sur ce point ne sont pas encore très-avancées; il se borne aujourd'hui à communiquer les expériences qu'il a faites concernant la fixation des éléments de l'acide hypochloreux hydraté sur l'acide citraconique.

En fixant les éléments de cet acide, l'acide citraconique donne la combinaison chlorhydrique (chlorhydrine) d'un acide homologue de l'acide tartrique, l'acide *citratartrique*. Si l'on remplaçait, dans cette combinaison, le chlore par HO , on formerait cet acide; en le rempla-

(1) M. Carius écrit ces formules



Alcool allylique.



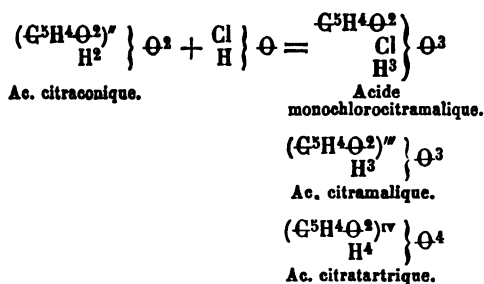
Monochlorhydrine.

Nous leur avons substitué, pour la clarté de l'exposition, les formules généralement usitées.

(2) Ou $\left. \begin{array}{c} C^4H^2O^2 \\ H^3 \\ Cl \end{array} \right\} O^3$, l'acide tartrique étant $\left(\left. \begin{array}{c} C^4H^2O^2 \\ H^4 \end{array} \right\}^{IV} O^4 \right)$.

A. W.

çant par H, on obtiendrait un homologue de l'acide malique, l'acide *citra-malique*. Les formules suivantes font comprendre ces relations :



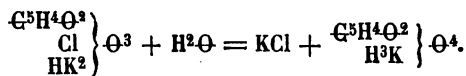
Acide chlorocitramalique. — L'action de la solution d'acide hypochloreux sur une solution aqueuse d'acide citraconique est très-énergique, et s'accomplit avec un vif dégagement de chaleur.

Il faut éviter l'emploi d'un excès d'acide hypochloreux qui donnerait naissance à de l'acide carbonique et à un corps possédant l'odeur du chlorure d'éthylène et qui constitue probablement la combinaison $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^2$. Il est bon de remplacer l'acide libre par le sel de baryum. On dissout dans l'eau l'acide citraconique; on étend la solution de manière qu'elle n'en renferme que 1 %, on la chauffe et on la neutralise par du carbonate de baryte; la liqueur étant complètement refroidie, on ajoute par petites portions un petit excès d'une solution d'acide hypochloreux (séparé de l'oxychlorure de mercure) en agitant fréquemment. On laisse reposer la liqueur pendant vingt-quatre heures dans un endroit obscur, puis on précipite le mercure dissous par l'hydrogène sulfuré, dont on évite d'employer un excès; dans la liqueur filtrée on précipite la baryte par l'acide sulfurique. La solution est évaporée à siccité au bain-marie et l'acide chlorhydrique est complètement chassé par plusieurs dissolutions et évaporations du résidu.

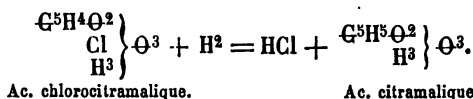
Complètement desséché à 100°, ou dans le vide, l'acide chlorocitramalique est anhydre, incolore, incristallisable. Exposé à l'air, il s'humecte. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Il fond au-dessus de 100°; il entre en ébullition à une température plus élevée et paraît distiller en partie, sans altération, tandis qu'une autre partie se décompose en eau et en un acide chloré nouveau.

L'acide chlorocitramalique est un acide énergique qui échange facilement 2 atomes d'hydrogène contre des métaux. Sa solution, neutralisée à froid par l'ammoniaque, donne, au bout de quelque temps, un précipité cristallin dans le chlorure de baryum; il donne immédiate-

ment un précipité floconneux dans la solution d'acétate de plomb ou d'azotate d'argent. Tous ces précipités sont solubles dans un excès d'acide ou dans l'acide acétique. Les solutions acides peuvent être chauffées sans éprouver d'altération; mais les sels neutres se décomposent par l'évaporation à une douce chaleur et très-rapidement lorsqu'on les porte à l'ébullition. La réaction s'accomplit d'après l'équation suivante :

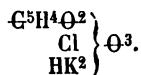


L'acide nouveau qui se forme ainsi est homologue de l'acide tartrique. On l'a nommé *citratartrique* pour indiquer cette homologie et son mode de dérivation. L'acide chlorocitramalique dissout facilement le zinc avec dégagement d'hydrogène. L'atome de chlore est remplacé dans ce cas par de l'hydrogène, et ce remplacement est complet lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution.



L'acide *citramalique* ainsi formé est homologue de l'acide malique.

Les chlorocitramalates de potassium et d'ammonium sont déliquescents et peuvent difficilement être obtenus exempts de chlorures. Celui de potassium renferme



Le sel de baryum $\left. \begin{array}{c} \text{C}^5\text{H}^4\text{O}^2 \\ \text{Cl} \\ \text{HBa}^2 \end{array} \right\} \text{O}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ se sépare sous forme d'une

poudre cristalline, dans la préparation de l'acide citramalique, lorsqu'on laisse reposer longtemps la liqueur avant de la traiter par l'hydrogène sulfuré. On peut aussi l'obtenir par précipitation avec le sel d'ammonium ou en saturant l'acide par l'eau de baryte et laissant reposer la liqueur pendant quelque temps. Il est très-peu soluble dans l'eau froide et cristallise en tables microscopiques appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique.

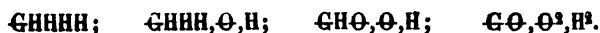
Le chlorocitramalate de plomb est une poudre amorphe blanche qu'on obtient par double décomposition avec le sel de potassium neutre et l'acétate de plomb.

La chlorocitramalate d'argent constitue un précipité volumineux qui

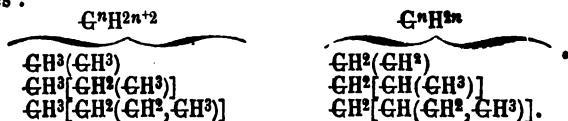
se colore rapidement à la lumière et se convertit en un mélange brun renfermant du chlorure d'argent et de l'argent métallique.

Eau oxygénée. — Ce corps en dissolution assez concentrée et acidulée par l'acide chlorhydrique, réagit lentement sur l'éthylène et ses homologues; il se fait de petites quantités de glycols.

L'auteur joint à son Mémoire des considérations sur la formation des corps homologues. On sait que le carbone tétratomique forme des combinaisons avec 4 atomes de H, ou une quantité équivalente d'autres corps. Cette limite ne peut être dépassée que par l'adjonction d'autres corps polyatomiques (Kekulé), par exemple,



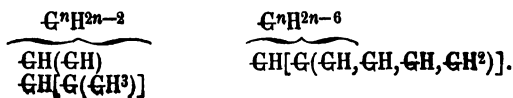
Mais dans le groupe CH^4 , une ou plusieurs des unités de combinaison peuvent aussi être remplacées par d'autres groupes organiques, et ces substitutions se répétant plusieurs fois, il peut en résulter les séries suivantes :



Les corps de la première série homologue n'atteignent la limite extrême CH^4 que dans le gaz des marais. Ils doivent donc être capables de fixer encore un nombre d'atomes d'hydrogène, ou d'autres unités de combinaison, suffisant pour atteindre cette limite; mais au fur et à mesure que cette fixation s'opère, il doit s'en détacher des combinaisons simples de la série limite CH^4 , et finalement le corps se résoudra en un nombre de ses combinaisons égal à celui des atomes de carbone qu'il renferme.

Les combinaisons de la série C^nH^{2n} sont encore plus éloignées de la limite CH^4 ; elles doivent donc posséder une plus grande tendance à former des combinaisons directes. On sait que les hydrocarbures appartenant à cette série fonctionnent comme des radicaux diatomiques et ont une grande tendance à former des combinaisons appartenant à la série $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$.

En descendant dans la série des combinaisons possibles, on peut représenter de la manière suivante la génération des hydrocarbures appartenant aux séries $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ et $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$:



La comparaison de ces formules avec les précédentes montre qu'entre les séries des corps gras et des corps aromatiques il n'existe d'autres différences que celles dont la richesse relative en carbone des dernières donne une explication satisfaisante. L'intervalle qui existe aujourd'hui entre le groupe le moins hydrogéné des corps gras et les corps aromatiques sera, sans doute, comblé avec le temps, et alors la chimie organique pourra être représentée par un grand groupe d'hydrocarbures à proportion décroissante d'hydrogène :



En terminant son Mémoire, l'auteur communique quelques faits relatifs à l'action du brome sur l'éthyle. Cette action donne naissance par substitution à un bromure $C^4H^8Br^2$ qui possède la même composition que le bromure de butylène et dont M. Carius se propose de vérifier l'identité avec ce corps.

Il distille sans décomposition de 155 à 162°. D'après M. Wurtz, le bromure de butylène bout à 158°. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



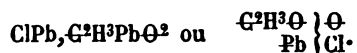
A ce fait intéressant l'auteur rattache quelques considérations sur la différence qui existe entre l'isomérisie physique et l'isomérisie chimique. Il rapporte à la première espèce d'isomérisie la tribromhydrine et le tribromure d'allyle $C^3H^5Br^3$, les alcools amyliques optiquement différents, les acides tartriques, les acides maliques, les hydrocarbures $C^{10}H^{16}$. Les différences que l'on constate entre les propriétés physiques de ces corps ne sont point dues à un groupement différent des atomes dans les molécules, mais à un mode d'aggrégation différent des molécules elles-mêmes.

Sur une nouvelle classe de combinaisons acéto-plombiques,
par M. L. CAMIUS (1).

Il existe des combinaisons plombiques qu'on peut envisager comme renfermant les éléments de l'acétate plombique unis à du chlorure,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXV, p. 87. [Nouv. série, T. XLIX.] Janvier 1863.

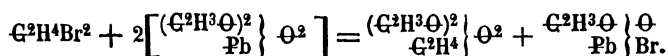
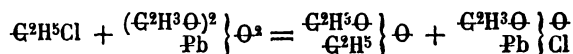
du bromure ou de l'iodure de plomb, ou encore comme des acétines correspondant au glycol acéto-chlorhydrique :



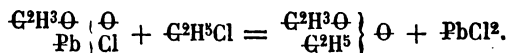
L'existence de semblables composés fournit un argument en faveur de la diatomicité du plomb, et indique la nécessité de doubler le poids atomique de ce métal en faisant $\text{Pb} = 207,4$.

1. Ces composés se forment par l'addition directe du chlorure, du bromure ou de l'iodure de plomb, récemment précipités, à une solution d'acétate de plomb additionnée d'acide acétique. Ainsi, lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à un mélange intime de chlorure de plomb, récemment précipité, et d'acétate plombique anhydre, de manière que la masse se transforme en une bouillie épaisse, celle-ci se prend au bout de quelques secondes, avec dégagement de chaleur, en une masse blanche, solide, non cristalline, qu'on peut débarrasser d'acide acétique en la comprimant entre des feuilles de papier. Lorsqu'on chauffe le mélange dans un tube fermé à 130 ou 140°, on obtient la combinaison cristallisée en prismes microscopiques.

2. Les composés dont il s'agit prennent naissance, en second lieu, par l'action des chlorures, bromures, iodures des radicaux alcooliques sur l'acétate plombique. Les équations suivantes rendent compte de ces réactions :



Lorsqu'on a employé un excès du chlorure, bromure ou iodure organique, celui-ci réagit sur le composé plombique obtenu, et il se forme finalement du chlorure, bromure ou iodure de plomb :



Pour obtenir le composé chloré ou bromé en cristaux aussi volumineux que possible, on chauffe pendant quelques heures dans un tube fermé à 180° un mélange de 1 molécule de chlorure ou de bromure d'éthylène, 1 molécule d'acétate plombique anhydre, 1 molécule d'acide acétique. Le composé iodé s'obtient cristallisé, lorsqu'on chauffe à 140° une molécule d'iodure d'éthyle avec un peu plus de 1 molécule d'acétate de plomb anhydre et 1 molécule d'acide acétique.

Chloracétine plombique $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{Pb} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{matrix} \right.$ — Ce corps cristallise en prismes rhomboïdaux obliques qu'on a pu obtenir longs de 4 millimètres. Les cristaux sont transparents et très-brillants. L'acide acétique seul les dissout sans décomposition, mais en petite quantité. L'alcool les décompose lentement en acétate de plomb qui se dissout, et en chlorure de plomb. L'eau les rend d'abord opaques, puis les réduit en une poudre qui finit par se dissoudre en laissant un résidu de chlorure de plomb.

La *bromacétine plombique* $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{Pb} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Br} \end{matrix} \right.$ n'a pu être obtenue en cristaux aussi volumineux que la combinaison précédente. Elle se comporte comme celle-ci avec les dissolvants.

L'*iodacétine plombique* $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{Pb} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{I} \end{matrix} \right.$ cristallise comme les composés précédents, dans le système du prisme rhomboïdal oblique.

Tous ces composés se dissolvent dans l'eau en laissant un faible résidu de chlorure, bromure ou iodure de plomb. L'expérience apprend que ces derniers corps se dissolvent facilement dans des solutions aqueuses d'acétate plombique, quelle que soit la concentration de la solution.

1 molécule de chlorure de plomb récemment précipité, PbCl_2 , exige, pour sa dissolution complète, 3 molécules d'acétate de plomb. Lorsqu'on évapore la solution, elle se prend par le refroidissement en une masse solide, d'un blanc éclatant, formée de prismes déliés qui atteignent souvent une longueur de 10 millimètres. On les purifie en les comprimant entre des doubles de papier et les faisant cristalliser de nouveau. Ils renferment $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{Pb} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{matrix} \right.$ + $\begin{matrix} (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2 \\ \text{Pb} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \right.$ + $3\text{H}^2\text{O}$; à 100°, ils perdent leur eau de cristallisation. Ils se dissolvent dans l'eau sans altération, mais l'acide acétique en extrait de l'acétate plombique et laisse un résidu de chloracétine plombique.

Le chlorure d'argent est complètement insoluble dans une solution d'acétate de plomb, et lorsqu'on précipite par l'acide chlorhydrique une solution renfermant de l'azotate d'argent et un grand excès d'acétate de plomb, on obtient du chlorure d'argent parfaitement pur.

Note relative à la réaction du chlorure de benzoyle sur l'indigotine et l'isatine, par M. ALF. SCHWARTZ (1).

Quand on chauffe de l'indigotine avec du chlorure de benzoyle au bain d'huile à 180°, cette matière colorante se transforme peu à peu en une substance brune en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le produit obtenu est séparé du chlorure de benzoyle par distillation, lavé au carbonate de soude, puis à l'eau; il reste après ces traitements une masse brune, foncée, friable à froid, fondant à 108°, soluble dans l'alcool et dans l'éther et se dissolvant dans l'acide sulfurique d'où l'eau la reprécipite. Elle fournit à l'analyse des nombres qui correspondent à la formule $C^8H^4(C^7H^5O)AzO$; ce serait donc de l'indigotine où un atome d'hydrogène aurait été remplacé par un atome de benzoyle. L'isatine $C^8H^3AzO^2$ se comporte de même et donne un dérivé brun ressemblant au précédent, dont la formule est



Action de la chaleur sur l'arséniate d'aniline, par M. MÉCHAMP (2).

L'action de la chaleur sur l'arséniate d'aniline fournit de l'*arsénianilide*. Lorsqu'on reprend par une dissolution de carbonate de soude le produit de la réaction, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un dépôt visqueux, mélange de matières colorantes et d'aniline; la dissolution contient de l'acide arsénieux et le nouvel anilide.

La liqueur concentrée et traitée par un léger excès d'acide azotique dépose cet anilide en cristaux colorés en rose, qu'on décolore et qu'on purifie par du charbon animal et des cristallisations dans l'eau et dans l'alcool.

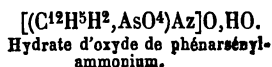
Sa formule est $C^{12}H^8AsAzO^6$. Il se décompose par la chaleur. Il se dissout, sans se détruire, dans les solutions alcalines, mais les alcalis fondus le décomposent et donnent de l'aniline et de l'arséniate de potasse. Ce corps est acide; il chasse l'acide carbonique des carbonates pour former des sels cristallisables.

Le sel de soude $C^{12}H^7NaAsAzO^6$ cristallise en prismes droits rectangulaires. Le sel de potasse cristallise aussi. Le sel de baryte cristallise en prismes obliques. Le sel d'argent est anhydre et cristallisable. Les sels de plomb, de cuivre, etc., s'obtiennent par double décomposition en

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1050. (1863).

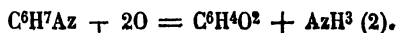
(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1172 (1863).

précipités volumineux. L'auteur considère cette matière comme hydrate de l'oxyde d'un ammonium complexe, le *phénarsénylammonium*.



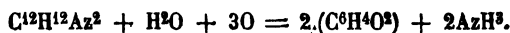
Sur le quinone, par M. A. W. HOFMANN (1).

L'aniline soumise à l'action d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu, donne des quantités appréciables de quinone :



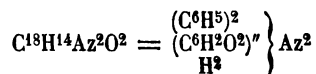
Mais la plus grande partie de l'aniline subit des altérations plus profondes.

Si l'on remplace l'aniline par la benzidine, il se produit instantanément des torrents de quinone qui se condensent en aiguilles magnifiques dans le récipient



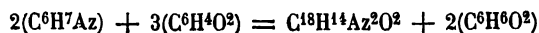
Lorsqu'on traite le quinone par l'aniline en présence d'une grande quantité d'alcool bouillant, on obtient une solution brune qui dépose par le refroidissement des écailles rouges brunes d'un éclat presque métallique, qu'on purifie par un lavage à l'alcool faible.

La composition de cette matière est donnée par la formule :

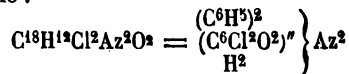


Le liquide qui a fourni ces cristaux, traité par l'acide chlorhydrique, donne par évaporation un mélange de chlorhydrate d'aniline et d'hydroquinone. On sépare ce dernier par l'éther.

L'action du quinone sur l'aniline se représente alors par l'équation :



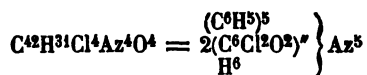
M. Hofmann a répété alors une expérience de M. Hesse qui consiste à faire agir le chloranile sur l'aniline; il a obtenu, comme l'avait annoncé M. Hesse, un corps cristallisé en écailles brunes et ressemblant au composé décrit plus haut. Les analyses de M. Hofmann l'ont conduit à la formule :



(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1148 (1863).

(2) H = 1; C = 12; O = 16; Az = 14.

ce qui montre que ce corps est le dérivé quinonique précédent, dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 de chlore. M. Hesse avait admis que ce corps avait pour formule :



Comme la toluidine produit des composés analogues, il est probable que M. Hesse avait opéré avec de l'aniline contenant un peu de toluidine, ce qui expliquerait l'excès de carbone trouvé par ce chimiste.

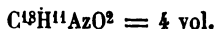
Recherches sur les toluides et leurs homologues,
par MM. A. NICHE et P. BÉRAND (1).

Lorsqu'on distille l'aniline, obtenue par le procédé de M. Béchamp, au moyen du fer et de l'acide acétique, on obtient à la fin de l'opération diverses huiles que M. Hofmann a étudiées. Ces huiles empâtent souvent une matière solide. On sépare cette dernière substance en comprimant ces résidus et en faisant cristalliser, à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, la masse exprimée. La matière est enfin purifiée par l'alcool.

Le corps ainsi obtenu cristallise en longues aiguilles blanches. Il est notablement soluble dans l'eau bouillante; il se dissout assez bien dans l'éther et en grandes quantités dans l'alcool.

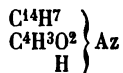
Il fond à 145° et, à cette température, il émet des vapeurs âcres. Il bout de 310 à 350°.

Sa composition s'exprime par la formule



La densité de vapeur expérimentale est 5,32 et la densité théorique est 5,17.

La formule rationnelle de ce corps est :



C'est donc l'*acétotoluide*. Cette matière n'est altérée qu'à la longue par une solution de potasse; mais elle se change au contact de la potasse fondue en toluidine et en acide acétique.

Les auteurs ont fait la synthèse de cette matière en distillant un mélange à équivalents égaux de toluidine et d'acide acétique. Le produit

(1) *Comptes rendus*, T. LVII, p. 54 (1863).

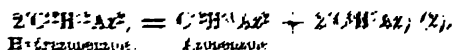
qui passe en dernier lieu se solidifie dans le récipient et possède, après purification, tous les caractères que nous venons de décrire.

Sur l'hydrazobenzole, nouvel isomère de la benzidine,
par M. A. W. HOFMANN (1).

Quand on traite l'azobenzole par le sulfhydrate d'ammoniaque pour préparer la benzidine, l'action des agents réducteurs ne fournit pas directement la benzidine; celle-ci n'est qu'un produit secondaire.

En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique et ammoniacale d'azobenzole, le liquide rougeâtre est décoloré et l'addition de l'eau donne un précipité cristallin ayant l'odeur du camphre. Ce corps est mélangé d'un peu de soufre qu'on sépare par deux ou trois cristallisations dans l'alcool faible. Il possède la composition de la benzidine, mais il en diffère par les propriétés. En effet, une dissolution de ce composé dans l'alcool et surtout dans la benzine donne par le refroidissement des lames bien définies; la benzidine se dépose au contraire en aiguilles. L'hydrazobenzole est presque insoluble dans l'eau, tandis que la benzidine est assez soluble dans l'eau bouillante. La première fond à 131°, la seconde à 148°. La benzidine est une base; elle se dissout dans les acides faibles, tels que l'acide acétique, tandis que l'hydrazobenzole y est insoluble. Celle-ci est dissoute par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, mais elle se modifie en se dissolvant, car un alcali fixe ou volatil précipite de la benzidine de la solution.

La benzidine distille presque en totalité sans se détruire. L'hydrazobenzole se décompose quand on la chauffe au-dessus de son point de fusion; le produit condensé consiste en une huile rougeâtre qui est formée d'aniline et d'azobenzole :



L'hydrazobenzole traité par l'acide azotique, le soufre, le brome, l'iode, le chromate et le permanganate de potasse, l'azotate d'argent donne de l'azobenzole. Dans ces cas il ne se forme pas d'aiguilles; il y a simplement départ d'une partie de l'hydrogène, qui s'est que faiblement combiné. Même immergé d'eau et soumis à l'action de l'air, l'hydrazobenzole se transforme peu à peu en azobenzole.

Plusieurs des substances qui ont servi à préparer cet azobenzole

(1) *Comptes rendus* 2. LXXI, 1870.

(2) H = 1; C = 12 · 9 = 108; N = 14.

affaire à l'hydrazobenzole. Dans la formation de la benzidine au moyen de l'azobenzole, il y a donc deux phases : dans la première, la molécule d'azobenzole s'assimile une molécule d'hydrogène qui reste à l'état de faible combinaison et peut être éliminée par de nombreux agents. Sous l'influence des acides, cet hydrogène pénètre dans la molécule plus intimement et l'on obtient la benzidine qui est très-stable.

Action des sels mercuriques solubles sur l'indigo,
par M. SCHENKEL (1).

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'azotate ou d'acétate mercurique à de l'eau fortement colorée par de l'indigo, la liqueur devient verte et d'une coloration moins intense, mais la coloration bleue reparait aussitôt que l'on ajoute à la liqueur un chlorure, bromure ou iodure, ou les hydracides correspondants; les sels oxygénés ne produisent pas le même effet. Le bichlorure de mercure agit comme l'azotate, mais plus facilement.

Faits pour servir à l'histoire des matières colorantes dérivées du goudron de houille, par M. A. W. HOFMANN (2).

Aniline provenant de la distillation de l'indigo. La base ainsi préparée bout à 182° et possède les caractères généralement attribués à l'aniline. Cependant, soumise à l'action du chlorure mercurique, du chlorure stannique ou de l'acide arsénique, elle ne fournit pas de rouge d'aniline.

Aniline provenant de la benzine. La benzine a été obtenue par deux procédés différents : 1° La distillation de l'acide benzoïque avec la chaux; 2° La distillation fractionnée et la solidification à une basse température de la benzine du goudron de houille.

Ces deux sortes d'anilines bouillent à 182°; traitées par les chlorures mercurique et stannique ou par l'acide arsénique, elles ne se transforment pas non plus en rouge.

Le point d'ébullition des anilines du commerce est entre 180° et 200°. Elles contiennent donc une base autre que l'aniline dont la coopération est indispensable à la production du rouge.

Est-ce une isomère de l'aniline? Ne serait-ce pas, notamment, la base que doit fournir la parabenzine, carbure d'hydrogène isomère de la benzine, bouillant à 97°,5 et découvert par M. Church?

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXVIII, p. 482. 1863. N° 8.

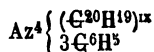
(2) *Comptes rendus*, T. LVI, p. 1033 et p. 1062 (1863.)

La toluidine pure ne fournit pas d'avantage de rosaniline.

Un mélange d'aniline pure et de toluidine pure produit instantanément un rouge magnifique d'un pouvoir tinctorial des plus intenses.

Recherches sur les couleurs d'aniline, par M. Hugo SCHIFF (1).

Bleu d'aniline. M. H. Schiff, d'après les analyses du chlorhydrate et du sulfate, représente la base du bleu par la formule :



Transformation du bleu en rouge. Le bleu, surchauffé dans des tubes scellés, entre en fusion et se transforme en une masse d'un rouge noirâtre. Quand on ouvre les tubes, il se dégage de l'ammoniaque et des gaz inflammables. La masse rouge est traitée par une solution bouillante de carbonate de soude, lavée à l'eau et chauffée avec de l'acide acétique étendu. Le liquide contient alors une quantité notable d'acétate de rosaniline; le bleu non transformé reste dans le résidu.

Rosaniline et éthers iodhydriques. Les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, chauffés pendant quelque temps à 100° avec de l'hydrate de rosaniline, fournissent des produits de substitution qui se dissolvent en donnant une coloration d'un violet intense. Les sels possèdent un aspect verdâtre ou cuivré.

L'hydrate de rosaniline, chauffé avec du phénol à 200° pendant 24 heures, fournit une masse d'un rouge foncé qui se dissout avec une coloration violette dans l'alcool contenant de l'acide acétique. Aucune formation de bleu n'a pu être constatée.

Rouge d'aniline et potassium. Le rouge dérive de l'aniline par une perte d'hydrogène et d'ammoniaque



L'aniline dissout, à peu près, son équivalent de potassium, en dégageant de l'hydrogène et de l'ammoniaque; on obtient une masse brune qui fixe l'oxygène et tombe en déliquescence. Si on la dissout dans l'alcool et qu'on neutralise peu à peu par l'acide chlorhydrique, on obtient une solution cramoisie tandis qu'il se dépose du chlorure de potassium. Le produit de la réaction paraît être un dérivé potassique de l'aniline ou de la rosaniline, comparable à l'amidure de potassium.

Jaune d'aniline. Lorsqu'on soumet l'aniline à l'action des acides anti-

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1234 (1863).

monique et stannique hydratés et des perchlorures d'antimoine, d'étain, de phosphore, on obtient une coloration écarlate que l'eau fait virer au jaune.

On prend de l'antimoniate ou du stannate alcalin, on y ajoute la moitié de son poids d'aniline, on en forme une bouillie épaisse et on ajoute de l'acide chlorhydrique. La bouillie rouge obtenue est détrempée et épuisée par de l'éther alcoolisé qui dissout le chlorhydrate d'une base distincte de la rosaniline. Le chlorhydrate cristallise en feuillets verdâtres; les autres sels s'obtiennent par la même méthode. Ils se dissolvent dans l'eau acidulée avec une coloration rouge; une eau alcaline, ou l'eau pure en grande quantité, fournissent un dépôt d'une poudre jaune. Cette matière jaune paraît très-solide.

Sur le bleu d'aniline, par M. A. W. HOFMANN (1).

La transformation du rouge d'aniline en bleu s'opère par l'action de l'aniline en excès sur la rosaniline à une température élevée.

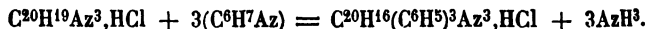
La transformation s'accomplit facilement lorsqu'on emploie l'une des bases à l'état de sel; les acides organiques sont préférables aux acides minéraux. Il se dégage des torrents d'ammoniaque dans la réaction (MM. Delair et Girard); la matière bleue obtenue constitue le sel d'une base qui est incolore comme la rosaniline (M. Nicholson).

Chlorhydrate. Le chlorhydrate de cette base est une poudre faiblement cristalline d'un brun bleuâtre à la température ordinaire, et brune à 100°. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther; l'alcool bouillant en dissout de petites quantités en se colorant en bleu.

Sa formule est



C'est donc le chlorhydrate de *rosaniline triphénylique* et la transformation se représente par l'équation :



Base libre. On fait une solution concentrée du chlorhydrate dans l'alcool ammoniacal et on y verse de l'eau; il se forme un précipité blanc léger qui acquiert une nuance bleuâtre pendant le lavage et la dessiccation. Cette matière brunit quand elle est chauffée à 100°. Elle fond légèrement à cette température sans changer de poids; elle se

(1) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 25 (1863).

(2) H = 1; C = 12; O = 16; Az = 14.

dissout dans l'alcool et dans l'éther et elle se sépare de ces liquides à l'état amorphe même par l'évaporation spontanée. Sa composition est



Les divers sels de cette base ressemblent beaucoup au chlorhydrate.

Action des agents réducteurs. La solution alcoolique du chlorhydrate se décolore au contact du zinc et de l'acide chlorhydrique. Le liquide limpide donne, en présence de l'eau, un précipité qu'on purifie par l'éther qui le dissout.

Ce composé s'obtient aussi avec le sulfure d'ammonium. On obtient une résine cassante, qui n'est pas basique, mais qui présente la composition de la *leucaniline triphénylique*.

Cette base est anhydre; traitée par les agents oxydants, le chlorure de platine; elle régénère la belle couleur bleue du chlorhydrate de la base précédente.

On a donc aujourd'hui une méthode de *phénylation*.

Dérivés méthyliques, éthyliques de la rosaniline. L'action des iodures méthylique et éthylique s'accomplit à 100°; celle de l'iodure d'amyle n'a lieu qu'à 160°; l'alcool facilite la réaction. L'iodure obtenu est bleu; il se dissout dans l'alcool avec une magnifique coloration d'un bleu violacé, dont le pouvoir tinctorial est à peine inférieur à celui de la rosaniline.

L'auteur n'a encore examiné en détail que l'action de l'iodure d'éthyle. L'iodure obtenu a été décomposé par la soude et le dérivé éthylique a été de nouveau soumis à l'action de l'iodure d'éthyle. Après un deuxième traitement, on a précipité par l'eau la solution alcoolique qui a déposé une substance molle, résinoïde que l'on a purifié par une nouvelle cristallisation dans l'alcool étendu.

La formule de ce corps est :



La répétition fréquente du procédé *d'éthylation* a produit dans ce cas, non pas l'*iodhydrate de rosaniline triéthylrique*, mais l'*iodéthylate* de cette base.

L'auteur annonce qu'il va essayer de remplacer dans la rosaniline l'hydrogène par des radicaux autres que le phényle, le méthyle, l'éthyle et l'amyle.

CHIMIE ANIMALE.

Action de la gomme sur les matières albuminoïdes,
par M. B. GÜNSBERG (1).

D'après M. Balling, la dextrine n'est pas transformée en sucre par la diastase, dans une liqueur renfermant du glucose; elle peut l'être au contraire d'une manière complète, après la destruction du glucose par la fermentation (2). L'exactitude de la première observation a été constatée par M. Musculus (3). M. Günsberg s'est proposé d'étudier la fermentation d'un mélange de gomme et de sucre, en se demandant si en effet toute la gomme disparaît pendant la fermentation, si la présence de la diastase est nécessaire et quelles sont les autres conditions de cette transformation. Il reviendra sur ce sujet, et se borne aujourd'hui à indiquer quelques faits relatifs à l'action de la dextrine et de la gomme sur l'albumine.

Pour faciliter ce travail, il a cherché à remplacer le procédé ordinaire de dosage de la gomme, par un autre plus rapide, et il a pensé qu'il pourrait doser la gomme au moyen de l'alcool dans une liqueur sucrée, de même qu'il a précédemment proposé de doser l'alcool en présence du sucre par la gomme (4).

En étudiant ce procédé, il a reconnu que la présence de la gélatine végétale retarde la précipitation de la gomme par l'alcool.

D'un autre côté, il a trouvé que la gélatine végétale (du gluten) dissoute dans un acide, ne peut pas être mélangée en toute proportion avec une solution de dextrine, sans donner lieu à un précipité insoluble, soit dans un excès d'acide, soit dans un excès de dextrine.

L'albumine du blanc d'œuf, en solution acide, se comporte de même vis-à-vis de la dextrine. Lorsqu'on ajoute de la dextrine à la solution limpide de l'albumine dans une petite quantité d'un acide minéral, ou dans une quantité quelconque d'un acide organique, on voit se former un abondant précipité, qui se dépose en flocons, et qui ne se dissout ni par une addition d'acide, ni par l'emploi d'un extrait de dextrine. Pour précipiter une certaine quantité d'albumine, il faut une propor-

(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, Mai 1862. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 237. 1863. N° 4.

(2) Otto et Siemers, *Landwirthschaftliche Gewerbe*, 4^e édit., p. 8.

(3) Kopp, *Jahresbericht für*, 1860, p. 502.

(4) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XLIII, 567.

tion déterminée de dextrine. Si les proportions des deux substances ne sont pas convenables, il reste en dissolution soit de l'albumine, soit de la dextrine.

La gomme arabique précipite de même l'albumine; mais elle se distingue de la dextrine, en ce qu'il ne faut en employer qu'une petite quantité. Le moindre excès de gomme redissout le précipité. Il importe de remarquer que la liqueur limpide ainsi obtenue devient coagulable par la chaleur, tandis que la solution acide d'albumine ne l'était pas.

On peut trouver là un moyen de distinguer la dextrine de la gomme arabique.

Sur la germination des corpuscules organisés qui existent en suspension dans l'atmosphère, par M. DUCLAUX (1).

L'auteur recueille les spores dans l'air en filtrant celui-ci sur du coton ordinaire au moyen de l'aspirateur de M. Pasteur.

La bourre de coton est ensuite malaxée dans 5 centimètres cubes d'un liquide nourricier renfermant du sucre, des matières minérales et un sel acide d'ammoniaque. On porte alors une goutte du liquide dans une petite cuve de brai placée sous le microscope. Une platine mobile à deux mouvements rectangulaires mesurés par deux verniers donnant le 1/100 de millimètre, permet d'explorer tous les points de la cuve, et chaque fois qu'on aperçoit un globule paraissant organisé, on en note la position à l'aide des verniers.

Si l'on voit un de ces globules se développer en un mycélium ramifié, il faut bien admettre que c'est un spore de mucédinée. L'acidité de la liqueur empêche la production des infusoires qui priveraient d'air le liquide et s'opposeraient au développement des spores.

Pour fournir l'air à ces derniers, la cuve est oblongue et divisée en trois parties par deux cloisons de brins de coton. La partie du milieu seule est recouverte d'un verre mince et renferme les spores; les deux parties extrêmes sont remplies du liquide nourricier et dissolvent l'air ambiant.

Chaque cuve renferme un grand nombre de corpuscules. Tous ne se développent pas. Dans une cuve de 3 millimètres carrés de surface on a, sur une quarantaine de corpuscules, de deux à six végétations dont on peut suivre le développement. Les espèces qui se produisent, difficiles à définir à cause de l'absence de fructification, sont cependant bien différentes entre elles par leurs formes et la grosseur des

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1225 (1863).

spores et des tubes du mycélium. Ainsi, il s'en produit au moins quatre dans un liquide acidulé par du bitartrate d'ammoniaque.

Sur l'élimination de l'azote de l'organisme animal,
par M. C. VOIT (1).

Pour prouver que tout l'azote contenu dans la nourriture donnée aux animaux se retrouve dans les excréments solides et liquides, et que par suite il n'y a pas d'élimination de cet élément par la peau et par les voies respiratoires, M. Voit a soumis un pigeon, pendant 124 jours, à une alimentation dont la teneur en azote était connue, et a dosé l'azote dans les excréments. L'azote contenu dans la nourriture ($3642^{\text{gr}},7$ de pois séchés à l'air = $3132^{\text{gr}},4$ séchés à 100°) était = $149^{\text{gr}},4$, à raison de $4,77\%$. Les excréments desséchés à 100° pesaient 976^{gr} , et renfermaient (à raison de $14,95\%$) $145^{\text{gr}},9$ d'azote. Si l'on tient compte maintenant de ce que le pigeon a augmenté de 70 gr. pendant la durée de l'expérience et que cette augmentation a dû porter sur des matières ayant la composition de la viande et renfermant, par conséquent, $2^{\text{gr}},4$ d'azote, on retrouve à très peu près ($148^{\text{gr}},3$) la quantité d'azote fournie par les aliments. L'auteur a en même temps dosé la cendre des pois et celle des excréments; il a trouvé un chiffre identique, savoir : $94^{\text{gr}},6$ pour les pois, et $94^{\text{gr}},7$ pour les excréments pendant toute la durée de l'expérience.

Il conclut de ces faits que M. Bischof et lui ont eu raison, à la suite de leurs recherches sur la nutrition des carnivores, de poser en fait que tout l'azote des substances décomposées, en traversant l'économie, est éliminé avec les excréments solides et liquides.

Les petites quantités d'azote trouvées par MM. Regnault et Reizel dans les produits de la respiration sont dues, d'après M. Voit et d'après M. Pettenkofer, à des imperfections du système des appareils des deux premiers chimistes. D'ailleurs, s'ils ont observé quelquefois un excès d'azote correspondant à une élimination, ils ont eu par contre aussi des déficits correspondant à une absorption.

(1) *Sitzungsberichte der Koeniglichen bayrischen Akademie*, 10 Janvier 1863.
— *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Supplément, t. II, p. 238. (1863).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 24 JUILLET 1863.

Présidence de M. Pasteur.

M. BOUIS offre à la Société, de la part de M. de Luynes, une brochure sur la préparation industrielle de l'orcine.

M. FRIEDEL, au nom de M. Crafts, présente une note sur un produit de l'action du monosulfure de potassium sur le bromure d'éthylène.

M. WILLM continue l'exposé de ses recherches sur les combinaisons du thallium.

M. PASTEUR entretient la Société de nouveaux résultats sur les fermentations.

M. WILLM signale à la Société qu'en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans du protochlorure d'étain, il se dégage de l'acide sulfhydrique et il y a dépôt de soufre.

M. LE PRÉSIDENT prévient les membres de la Société que la prochaine séance aura lieu le 13 novembre.

SÉANCE DU 13 NOVEMBRE 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

M. KOSMANN adresse à la Société un nouveau travail sur l'aloès, dans lequel il donne les analyses des différents produits primitivement obtenus par lui.

M. BOUIS dépose sur le bureau, au nom de M. Boutlerow, un mémoire sur quelques composés organiques les plus simples, un travail sur les radicaux organiques, et un autre intitulé : *Faits pour servir à l'histoire des composés organo-métalliques.*

M. FRIEDEL rend compte, au nom de M. F. Monnoyer, d'un travail sur l'action de l'acide nitrique sur le camphre; il démontre l'identité du nouvel acide de M. Blumenau avec l'acide camphorique anhydre.

M. FRIEDEL fait connaître plusieurs phénomènes de déplacement d'un alcool par un autre dans un éther; il considère le fait comme général.

M. DEVILLE expose les recherches de M. Bahr sur le wasium; il pense que M. Bahr est digne de l'honneur d'avoir découvert un nouveau métal, et il croit que l'on a été trop vite dans l'appréciation de son travail.

M. WURTZ entretient la Société de ses expériences relatives à l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylène bromé et sur l'allyle. Il présente quelques considérations sur la formule de l'acide lactique.

La Société a reçu : *Deux numéros du Bulletin du laboratoire de chimie de M. Mène;*

Un numéro de l'Annuaire des engrais, par M. Rohart.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Nouvelles recherches sur l'aloès, par M. C. KOSMANN,
docteur ès-sciences à Strasbourg.

Dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* (septembre 1861), j'ai fait connaître mes études sur l'aloès du Cap; elles constataient de la manière la plus évidente que ce produit immédiat renfermait deux principes : l'un soluble, l'autre insoluble dans l'eau, et que chacune de ces substances se laissait dédoubler par SO_3 étendu en plusieurs acides résineux et en glucose.

La formation du glucose y fut démontrée par moi au moyen du sous-nitrate de bismuth, de la liqueur de Fehling et de la fermentation alcoolique. Quant aux acides résineux, ils n'avaient pas été soumis à l'analyse élémentaire; mais plusieurs de leurs sels métalliques ont pu être préparés, et leur caractère électro-négatif, qui ne laissait aucun doute sur leur nature acide, s'est manifesté d'une manière certaine.

J'avais encore constaté dans ce mémoire la facile oxydabilité du principe aloétique, surtout par son contact avec un corps alcalin. Ce qui manquait donc essentiellement à mon travail précédent, c'était l'analyse élémentaire; cette lacune est remplie aujourd'hui par les recherches présentes.

L'aloès du Cap ayant été traité par l'eau distillée froide, se sépara

en une partie soluble et en une partie insoluble : la partie soluble fut évaporée à une douce chaleur à siccité et redissoute ensuite dans l'alcool à 89°, qui laissa un peu de matière insoluble. Le soluté alcoolique, évaporé de nouveau, fournit un produit pur que je désigne sous le nom d'*aloès soluble* : il est jaune, amorphe ; sous le microscope il se présente sous forme de grains jaunes, transparents, agglomérés, amorphes.

La partie de l'aloès qui était insoluble dans l'eau est une résine jaune ondoyante ; je l'ai dissoute également dans l'alcool à 99°, qui laissait très-peu de matière insoluble. Le soluté alcoolique évaporé fournit une résine qui, sous le microscope, apparaît sous forme de grains jaunes-bruns, transparents et brillants ; je la désigne sous le nom d'*aloès insoluble*.

Chacune de ces substances fut successivement soumise aux études analytiques qui font le sujet de ce travail.

Aloès soluble séché au bain-marie.

Son analyse élémentaire :

0^{gr}.2215 ont fourni HO = 0,1105 H = 0,0122777 = 5,5429 %
0^{gr}.2075 ont fourni CO² = 0,3975 et HO = 0,1095.

D'où	C	0,10840909
	H	0,0121666

L'aloès soluble contient en 100 parties :

	I.	II.
C	52,245	»
H	5,863	5,5429
O	41,892	»
		100,000

La formule C⁵⁴H²²O²⁰ conduit aux nombres suivants :

C	52,849
H	5,698
O	41,453
	100,000

L'acide sulfurique étendu, en agissant sur l'aloès soluble pendant 2 heures d'ébullition, le dédouble en acide résineux et en hydrate de carbone réducteur de la liqueur de Fehling ; une partie de cet acide est précipitée et une partie reste en dissolution. La partie précipitée fut lavée à l'eau, repris par l'alcool à 89° et la solution évaporée ; le produit sec, brun, brillant, fut traité par l'éther, qui en redissout une

partie. Par l'évaporation spontanée il reste une résine acide au tournesol de couleur jaune brun; sous le microscope on y distingue des grains bruns, translucides, cristallins et des prismes rhomboïdaux bruns brisés; je l'avais nommée, dans mon premier travail, *acide aloérésique*.

La partie qui restait dissoute dans la liqueur glucosique fut traitée par l'acétate plombique, le précipité fut lavé et décomposé à chaud par HS; la liqueur surnageante resta presque incolore, elle ne laissa par l'évaporation que peu de chose; mais en traitant le sulfure plombique par l'alcool, j'obtins une forte portion d'acide résineux, lequel était devenu presque insoluble dans l'eau pure, mais se dissolvait dans la liqueur glucosique. Cet acide résineux fut réuni à celui que l'eau avait dissous en petite quantité; il fut encore une fois dissous dans l'alcool à 89°, puis amené au bain-marie à l'état sec. Il est alors brun, brillant; sous le microscope il paraît formé de tables rhomboïdales brunes, résineuses, très-brillantes; il est à peu près insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, peu amer, acide au tournesol. Dans mon premier mémoire il figure sous le nom d'*acide aloérétique*.

Enfin, la partie insoluble dans l'éther qui resta après la dissolution de l'acide aloérésique dans l'oxyde éthylique, fut redissoute dans l'alcool; le soluté alcoolique laissa par l'évaporation spontanée une autre résine brune, formant des plaques très-foncées, amorphes, non acide au tournesol, qui fut nommée par moi *aloérétine*.

Ces trois substances, après la dessiccation sous la cloche à SO³, furent soumises à l'analyse élémentaire.

Acide aloérétique, précipité par l'acétate plombique.

0^{gr},207 donnèrent :

CO ²	0,4275	d'où	C	0,1165909
HO	0,109		H	0,012111

Et pour 100 :

C	56,324
H	5,850
O	37,826
	100,000

La formule C³⁰H¹⁷O¹⁵ exige les nombres suivants :

C	56,782
H	5,382
O	37,856
	100,000

Cette formule doit se traduire en $C^{30}H^{15}O^{13} + HO + Aq.$ dont HO peut être remplacé par MO; il est monoatomique.

Acide aloérésique, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

0^{gr},2235 donnèrent par la combustion avec CuO :

CO ²	0,481	d'où	C	0,131181
HO	0,1075		H	0,011944

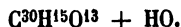
L'acide aloérésique renferme en 100 parties :

C	58,6930
H	5,3447
O	35,9623
	100,000

La formule $C^{30}H^{16}O^{14}$ correspond aux nombres suivants :

C	58,431
H	5,194
O	36,375
	100,000

Cette formule devra être remplacée par cette autre :



L'acide aloérésique ne diffère donc de l'acide aloérélique que par 1 équivalent d'eau en moins.

Aloéréline séchée à l'air libre, à une température de 28°, pendant plusieurs jours.

0^{gr},2015 fournirent par la combustion :

CO ²	0,2415	C	0,0672273
HO	0,087	H	0,009666

Ce qui donne en 100 parties :

C	33,3634
H	4,7977
O	61,8389
	100,000

La formule de l'aloéréline devient ainsi $C^{30}H^{24}O^{40} + HO$, suivant laquelle on obtient les nombres centésimaux suivants :

C	33,77
H	4,69
O	61,54
	100,00

L'aloérétine est un produit d'oxydation de l'acide aloérésique, ainsi que nous le verrons bientôt.

Déterminations quantitatives du glucose.

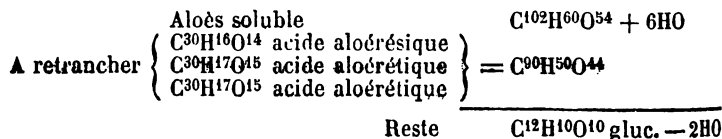
L'aloès soluble ayant été traité par SO^3 très-étendu à l'ébullition, fut dédoublé comme nous le savons en acides résineux et en solution de glucose. Cette dernière, séparée de SO^3 par le BaO, CO^2 , fut rapprochée par l'évaporation durant laquelle une odeur nauséabonde de mélasse se développait. Le produit brun était amer; j'y avais démontré la présence du glucose à l'aide de la liqueur cupropotassique, du sous-nitrate de bismuth et par la fermentation alcoolique; mes nouvelles expériences devaient en déterminer la quantité. La liqueur de Fehling me fournit ainsi les chiffres suivants :

J'ai opéré sur 5 grammes d'aloès soluble purifié par l'alcool à 89°, qui furent dédoublés par SO^3 étendu, tenu en ébullition pendant 2 heures, et j'ai fait huit déterminations quantitatives :

5 grm. d'aloès soluble	ont fourni en glucose, grm.	0,849
—	—	0,773
—	—	0,826
—	—	0,874
—	—	0,820
—	—	0,8043
—	—	0,7447
—	—	0,831
		6,5220

La moyenne de ces huit analyses est 0,7912 de glucose ou 15,82 %. Or, la formule de l'aloès soluble exige 15,544, comme nous allons le démontrer.

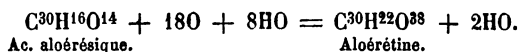
Si on admet la formule $\text{C}^{34}\text{H}^{20}\text{O}^{18} + 2\text{HO}$ triplée = $\text{C}^{102}\text{H}^{66}\text{O}^{60} = \text{C}^{102}\text{H}^{60}\text{O}^{54} + 6\text{HO}$ pour l'aloès soluble, la formule $\text{C}^{30}\text{H}^{16}\text{O}^{14}$ pour l'acide aloérésique, la formule $\text{C}^{30}\text{H}^{17}\text{O}^{15}$ pour l'acide aloérétique, et pour le glucose la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}$, on arrive à une facile solution du problème de dédoublement pour l'aloès soluble. En effet :



Suivant cette relation si simple, on devrait obtenir en glucose 15,544 %; mes expériences, exécutées avec le plus grand soin, en ont donné 15,82.

Rien n'est donc mieux établi que la constitution rationnelle de l'aloès du Cap; mais il reste à savoir d'où provient le quatrième corps découvert par moi, l'aloérétine $C^{30}H^{22}O^{38} + 2HO + Aq.$

L'aloïne est un corps cristallin très-facile à transformer en un corps amorphe par l'oxygène de l'air; elle est elle-même un glucoside, et l'acide qu'elle engendre est aussi facile à oxyder qu'elle-même, car l'oxygène absorbé au contact de l'air ne se porte pas sur l'hydrate de carbone qu'elle renferme, mais bien sur l'acide résineux ou le corps électronégatif qui doit engendrer cet acide; il en résulte que l'acide résineux attire l'oxygène avec une grande avidité et produit à son tour l'aloérétine; c'est ce que démontre l'équation ci-après, suivant laquelle 1 équivalent d'acide aloérésique + 18 équivalents d'oxygène + 8 équivalents d'eau, engendrent 1 équivalent d'aloérétine en négligeant 1 aq. d'adhésion. En effet :



Cette relation me paraît conforme à la vérité, parce que le carbone, comme élément évidemment diatomique, tend à se transformer en $C^{30}O^{60}$ et les 22H sont peu à peu remplacés par 22O en s'oxydant eux-mêmes. On peut dire que l'aloérétine est l'apothème de l'acide aloérésique comme produit d'oxydation de cet acide, et qu'il tend à s'oxyder de plus en plus jusqu'à être brûlé presque entièrement, surtout en présence des alcalis, sans cependant arriver à ce dernier terme de combustion par l'effet seul de l'oxygène de l'air.

Relation entre l'aloès soluble et l'aloïne.

L'aloïne découverte par Smith et Stenhouse constitue la forme primitive de l'aloès, telle qu'elle se trouve dans les cellules laticifères de l'*aloe spicata* et de l'*aloe linguiformis*. Sous cette forme elle est cristalline et peu colorée; mais dès qu'elle subit l'action de l'air, de l'eau et de la chaleur, elle devient amorphe et se colore en brun; c'est alors que l'aloïne s'est transformée en véritable aloès.

L'aloès est essentiellement composé de deux corps faciles à séparer par l'eau froide, une partie soluble et une partie insoluble; il contient en outre une petite quantité d'ulmate de potasse, de carbonate de potasse, de sulfate de chaux, de carbonate de chaux, de phosphate de chaux et d'albumine.

En traitant 37 grammes d'aloès du Cap par l'eau distillée froide j'ai obtenu :

Aloès soluble purifié par l'alcool et desséché	22 gr.
Aloès insoluble purifié par l'alcool et desséché	12
Matières étrangères	3

 37 gr.

ce qui donne pour 100 :

Aloès soluble	59,450
— insoluble	32,433
Matières étrangères	8,117
	100,000

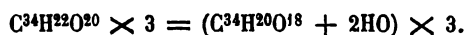
L'aloïne a été analysée par Stenhouse, qui lui attribue la formule suivante :



Elle contient pour 100 parties :

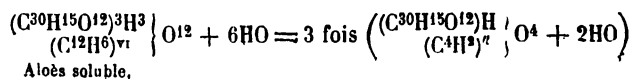
C	61,07
H	5,39
O	33,54
	100,00

D'après mon analyse, la formule est :

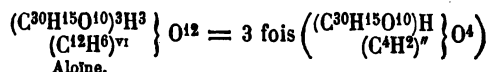


En inspectant ces deux formules, celle de l'aloïne et celle de l'aloès soluble, on voit qu'elles diffèrent en ce que l'aloès soluble renferme 4H et 6O en plus, c'est-à-dire 4HO et 2O; il en résulte cette conviction que par l'action de l'air, de la chaleur et de l'eau, l'aloïne a attiré 2 oxygène et 4 eau pour le tiers de sa formule véritable. De ces 4HO, deux sont de l'eau de cristallisation et deux de l'eau de constitution; on en déduirait que l'aloès soluble *anhydre* serait représenté pour le tiers de sa formule par les chiffres $C^{34}H^{18}O^{16}$; les 2HO de constitution peuvent être remplacés par 2MO, c'est-à-dire qu'ils diffèrent de l'aloïne par 2 équivalents d'oxygène en plus ou qu'il serait simplement de l'aloïne oxydée qui se combine ultérieurement à 2HO de constitution et à 2 aq. de cristallisation ou d'adhésion.

Suivant la théorie des types chimiques et de l'atomicité des corps, l'aloès soluble rentre dans la forme suivante, en admettant le glucose comme hexatomique rentrant dans le type $\left. \begin{smallmatrix} H^6 \\ H^6 \end{smallmatrix} \right\} O^{12}$.



et l'aloïne rentrerait dans le même type avec un radical négatif moins oxygéné



Nous verrons tout à l'heure que l'acide engendré par le dédoublement de l'aloïne possède bien une formule correspondante à ce radical monoatomique moins oxygéné que celui de l'aloès soluble.

Cette manière de représenter l'aloès soluble et l'aloïne prouve encore que la formule de Stenhouse doit être triplée.

Aloès insoluble ou résine d'aloès

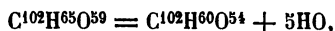
L'aloès insoluble, purifié par l'alcool à 89°, et séché sous la cloche à SO³, fut soumis à l'analyse élémentaire, qui fournit les nombres suivants :

0gr,214	ont donné	HO	0,1065	H	0,011833	ou	5,5294 %
0gr,21	—	CO ²	0,4035	C	0,1100454		52,4025
—	—	HO	0,1095	H	0,0121666		5,7936

La résine d'aloès renferme en 100 parties :

	I.	II.
Carbone	52,4025	52,4025
Hydrogène	5,5294	5,7936
Oxygène	»	41,8039
		100,0000

En adoptant pour cette résine la formule



laquelle ne diffère de celle de l'aloès soluble que par 4 équivalent d'eau de cristallisation ou d'adhésion de moins, on a les nombres centésimaux suivants :

C	53,203
H	5,483
O	41,314
	100,000

chiffres peu différents de ceux qui furent obtenus par l'expérience, si ce n'est que le carbone est un peu supérieur; mais il est difficile de n'avoir pas une petite perte de carbone dans les conditions ordinaires. Du reste, toutes ces analyses ont été exécutées par moi avec un très-grand soin dans le laboratoire de l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg.

30^{gr},05 de cette résine purifiée par l'alcool à 89° furent bouillis avec 60 grammes de SO³ et 400 grammes d'eau, pendant 2 heures; la liqueur acide, additionnée d'eau, filtrée et saturée par BaO,CO², fut ainsi séparée de la résine brune qui s'était attachée aux parois de la capsule durant l'opération. Cette résine, lavée à plusieurs reprises et séchée, fut traitée par l'alcool, qui la prit en dissolution, à l'exception de très-peu de matière noire altérée. La solution alcoolique évaporée à une douce chaleur laissa une résine brune, sèche, écailleuse, laquelle fut traitée par le NaO,CO² en solution chaude qui la dissolvait en se colorant en brun. Le soluté alcalin, traité par SO³ étendu, dépose une résine grise, caillebotée, qu'on lave à grandes eaux; cette résine n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, car celle-ci passe un peu jaune et un peu amère. On laisse sécher la résine et on la traite à quatre reprises par l'éther, qui en dissout une petite quantité; la solution étherée est évaporée spontanément; elle laisse une résine jaune-clair, acide au tournesol, grenue ou formant de charmantes petites arborisations cristallines. Sous le microscope, elle apparaît sous forme d'aggrégation de grains cristallins jaunes, entremêlés de facettes rhomboïdales; c'est l'acide *aloérétinique* de mon premier mémoire.

La partie insoluble dans l'éther fut reprise par l'alcool, qui donna une dissolution brune, laquelle fut filtrée et évaporée à une douce chaleur. On obtint ainsi une résine brune, amère, que le microscope nous montre sous forme de grains bruns, résineux, transparents sur les bords, amorphes, dont la solution alcoolique rougit le tournesol: c'est l'acide *aloérétinique* de mon premier travail. Après dessiccation préalable sous la cloche à SO³, ces deux acides furent soumis à l'analyse élémentaire.

Acide aloérétinique.

0 ^{gr} ,205 donnèrent HO	0,105	H	0,041667	=	5,6912 %
0 ^{gr} ,211 — CO ²	0,4255	C	0,116054	=	54,997
0 ^{gr} ,211 — HO	0,103	H	0,041444	=	5,423

L'acide aloérétinique renferme en 100 parties :

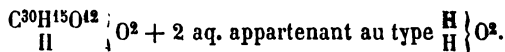
C	»	54,997
H	5,691	5,423
O	»	39,580
		100,000

Si on adopte pour l'acide aloérétinique la formule C³⁸H¹⁸O¹⁶, on ob-

Les chiffres centésimaux qui s'accordent bien avec l'analyse; comme on le voit :

C	55,214
H	5,521
O	39,265
	100,000

La formule $C^{30}H^{15}O^{16}$ doit se traduire par $C^{30}H^{15}O^{14} + HO + 2 \text{ aq.}$, comme acide monoatomique, ou selon la forme typique :



Acide aloérésinique qui cristallise en arborisations.

0^{er},133 donnèrent par la combustion :

CO ²	0,303	C	0,0826362	C	62,1324 %
-----------------	-------	---	-----------	---	-----------

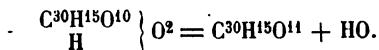
et 0^{er},133 donnèrent :

HO	0,71	H	0,078888	H	5,931 %
		C		62,132	
		H		5,931	
		O		31,937	
				100,000	

La formule de cet acide résineux devient alors $C^{30}H^{15}O^{13}$; elle répond aux nombres centésimaux ci-dessous marqués :

C	61,644
H	5,479
O	32,877
	100,000

La théorie des types chimiques la transforme ainsi qu'il suit :



Son radical négatif diffère du radical négatif des acides résineux précédemment décrits par 2 équivalents d'oxygène en moins.

Quantités de glucose obtenues à l'aide de l'analyse volumétrique par le dédoublement de l'aloès insoluble.

Les 30^{er},05 d'aloès insoluble qui furent dédoublés par SO^3 étendu et dont j'obtins les acides résineux ci-dessus décrits, fournirent une liqueur glucosique qui fut évaporée à siccité. Le résidu est presque sans

saveur ; celle-ci penche cependant plutôt vers l'amer que vers le sucré. Néanmoins, après la saveur légèrement amère on sent une saveur légèrement sucrée.

Les déterminations glucosiques, au moyen de la liqueur de Fehling, donnèrent les résultats suivants :

Les 30^{es},05 fournirent ainsi successivement :

1 ^o glucose, grm.	5,405	17,986 %
2 ^o — —	5,000	16,638
3 ^o — —	5,128	17,065
4 ^o — —	5,063	16,848

La moyenne de ces quatre analyses est 17,134 % de glucose.

Dans des expériences subséquentes, je traitai pendant 2 heures 5 grammes d'aloès insoluble sec et purifié également par l'alcool à 89° par 10 grammes de SO³ et 300 grammes d'eau. A côté des acides résineux voici les quantités de glucose que j'obtins avec la liqueur de Fehling :

5 grammes d'aloès insoluble fournirent :

Glucose	grm.	0,6849	13,698 %
—		0,7353	14,70
—		0,71428	14,2856
—		0,80645	16,129
—		0,73529	14,7058
—		0,77519	15,5038
—		0,78125	15,625
—		0,74627	14,925

La moyenne de ces huit dernières analyses est 14,9465

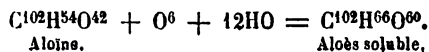
En ajoutant la moyenne des quatre premières qui est de 17,134

on aura 32,0805

dont la moitié est = à 16,04025, moyenne des deux moyennes. Le nombre théorique pour la formule de l'aloès insoluble C¹⁰²H⁶⁵O⁵⁹ est = à 16,53, chiffre suffisamment rapproché.

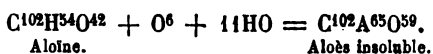
Théorie de la formation de l'aloès au moyen de l'aloïne considérée comme moyen primitif.

Suivant Stenhouse, l'aloïne possède la formule C³⁴H¹⁸O¹⁴ ; selon moi, celle-ci doit être triplée, on aura donc C¹⁰²H⁵⁴O⁴². On sait que le suc de l'*aloe spicata* et *linguæformis* est évaporé au feu et à l'air. Par l'action de l'oxygène, de l'eau et de la chaleur, l'aloïne s'oxyde et s'hydrate ainsi qu'il suit par la démonstration suivante :

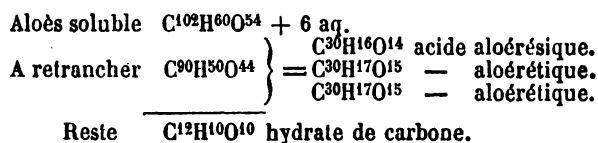


Pour l'aloès insoluble, le travail de l'oxydation ne diffère pas dans l'aloïne, il n'y a de différence que par le degré d'hydratation, qui est moindre.

En effet :



La théorie de la formation des acides résineux et du glucose, par le dédoublement de l'aloès soluble, a déjà été expliquée plus haut ; je la mets une seconde fois en regard pour servir de terme de comparaison à la théorie du dédoublement de l'aloès insoluble. En effet :

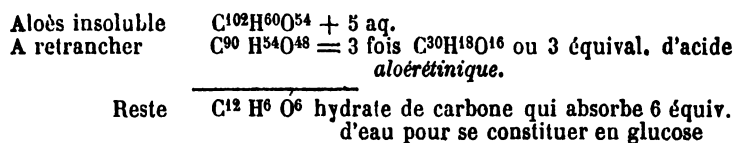


Reste $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}$ hydrate de carbone.

De là absorption de 2HO, et le dosage du glucose reste en harmonie avec la théorie.

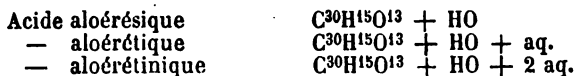
L'aloès insoluble se scinde de la même manière en ses composants.

En effet :



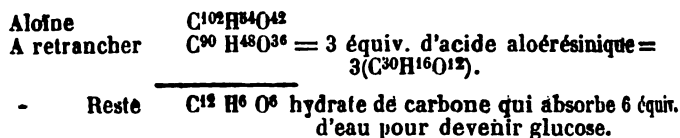
La seule différence entre l'aloès soluble et l'aloès insoluble consiste donc en 1 équivalent d'eau pour la formule adoptée dans ce travail.

La différence entre les acides résineux obtenus par le dédoublement de l'aloès soluble et insoluble ne consiste que dans les éléments de l'eau ; car en adoptant les formules typiques, on voit que le radical négatif des trois acides est le même ; la simple inspection de leurs formules montre leur parenté, sinon leur identité.

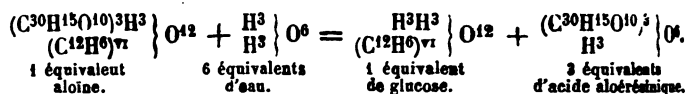


L'acide aloérétinique est l'acide produit par le dédoublement d'une petite quantité d'aloïne qui était encore indécomposée dans l'aloès du Cap. La quantité de cet acide qu'on en retire est toujours très-faible.

En effet :

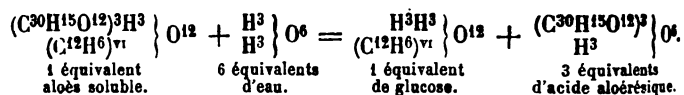


Formes typiques de ces glucosides et de leurs acides correspondants :

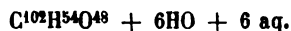


Dans l'aloïne le radical hexatomique $C^{12}H^6$ glucosyle perd 3 équival du radical négatif $C^{10}H^{15}O^{10}$, que je veux nommer *aloyle*, et gagne 3 équivalents de H pour devenir glucose. Le radical aloyle se substitue à 3H dans $\left\{ \begin{array}{c} H^3 \\ H^3 \end{array} \right\} O^6$ et constitue l'acide *aloylique*; c'est le nom que je veux donner à cet acide en remplacement du nom acide aloérésinique, qui fut donné antérieurement à un autre corps par un autre chimiste.

Pour l'aloès soluble nous aurons de même :



L'aloès soluble doit donc être considéré comme



Ces dernières 6 aq. sont de l'eau d'adhésion ou de cristallisation; les 6HO sont au contraire nécessaires à sa constitution comme eau disponible à la formation du glucose et de l'acide résineux.

La transformation de l'aloès insoluble devient ainsi identiquement la même; sa constitution typique prend absolument la même forme; seulement, au lieu de 6 aq. d'adhésion il n'en retient que 5.

En admettant le radical *aloyle* dans la constitution typique de l'aloïne, je dois, pour être conséquent, admettre de même un radical plus oxydé dans l'aloès soluble et dans l'aloès insoluble. Le radical pour ces deux formes de l'aloès du Cap étant le même, il sera pour moi le radical négatif *oxyaloyle*, et l'acide correspondant deviendra l'acide *oxyaloylique*; c'est le nom que je donne aux acides résineux engendrés tant par l'aloès soluble que par l'aloès insoluble, en remplacement des acides aloérésinique, aloérétique et aloérétinique, noms

qui ne conviennent pas parce qu'ils avaient déjà été donnés antérieurement par d'autres chimistes à des produits absolument différents.

Nous aurons alors :

L'acide oxaloyque monohydraté $\left. \begin{smallmatrix} C^{30}H^{15}O^{12} \\ H \end{smallmatrix} \right\} O^2$ acide aloérésique.

L'acide oxaloylique bihydraté $\left. \begin{smallmatrix} C^{30}H^{15}O^{12} \\ H \end{smallmatrix} \right\} O^2 + HO$ ac. aloérétique.

L'acide oxaloylique trihydraté $\left. \begin{smallmatrix} C^{30}H^{15}O^{12} \\ H \end{smallmatrix} \right\} O^2 + 2HO$ ac. aloérétinique

L'acide aloylique $\left. \begin{smallmatrix} C^{30}H^{15}O^{10} \\ H \end{smallmatrix} \right\} O^2$ acide aloérésinique.

Enfin nous aurons encore le produit de l'oxydation des trois premiers acides, l'aloérétine $= C^{30}H^{22}O^{38} + 2HO + aq$. Ici le type semble être détruit et l'acide marche vers les deux formes les plus simples :



De même j'admettrai sans peine la forme hexatomique pour le glucose $\left(\begin{smallmatrix} H^6 \\ C^{12}H^6 \end{smallmatrix} \right)_n \left\} O^{12}$; car si on parvenait à unir 6 équivalents d'eau oxygénée à 1 équivalent de benzine $C^{12}H^6$, on arriverait à la formation du glucose comme alcool hexatomique

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Note sur les volumes spécifiques des combinaisons liquides,
par M. Hermann KOPP (1).

Les recherches antérieures de M. H. Kopp ont démontré que, pour un grand nombre de cas, il y a égalité des volumes spécifiques (pris pour les points d'ébullition) entre les substances isomères ou offrant une composition telle que l'une, comparée à l'autre, contienne dans sa formule nG de plus et $2nH$ de moins, et de plus que les volume

(1) *Comptes rendus*, T. LVII, p. 283. Août 1863.

spécifiques de deux combinaisons dont les formules diffèrent de nGH diffèrent eux-mêmes de $n.22$

Ces régularités ne sont pas restreintes aux combinaisons analogues ou douées du même caractère chimique. Le fait qu'une différence des volumes spécifiques $= n.22$ correspond à une différence $n.GH$ dans les formules n'existe pas seulement pour les séries homologues, mais encore pour des combinaisons d'un caractère chimique différent. Il en est ainsi pour l'aldéhyde C^3H^4O et l'acétone C^3H^6O ou l'alcool C^4H^8O et l'éther $C^4H^{10}O$.

L'égalité des volumes spécifiques n'existe pas seulement pour des combinaisons isomères de même caractère chimique, mais encore pour des combinaisons de caractère aussi différent que l'acide acétique et le formiate de méthyle ($C^3H^4O^2$), etc.

Enfin l'égalité des volumes spécifiques des combinaisons différant dans leurs formules de $+nG$ et $-2nH$ n'existe pas seulement pour des composés analogues, comme l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ et l'acide valérique $C^5H^{10}O^2$, etc., mais aussi pour des combinaisons dont le caractère chimique est tout à fait différent, comme pour le phénol C^6H^6O et l'éther éthylique $C^4H^{10}O$, ou pour le cymol $C^{10}H^{14}$ et le butyle C^8H^{18} .

Cependant ces régularités ne sont pas générales. Les volumes spécifiques de l'aniline et de la butylamine sont égaux (106,8); les volumes spécifiques du benzonitrile et du valéronitrile sont égaux (121,5); mais il n'y a pas égalité de volumes spécifiques pour l'aniline C^6H^7Az et le valéronitrile C^5H^9Az , ni pour le benzonitrile C^7H^5Az et la butylamine $C^4H^{11}Az$. On peut en conclure que les nitriles et les ammoniacs composés appartiennent à deux groupes différents.

Les mêmes exceptions peuvent se présenter quand on compare l'aldéhyde ou l'acétone à d'autres combinaisons également oxygénées, savoir : aux acides, aux alcools, aux éthers.

Afin de donner une expression générale pour les volumes spécifiques de ces substances, l'auteur admet que l'oxygène peut entrer dans de telles combinaisons avec deux volumes spécifiques différents. Les volumes spécifiques des combinaisons $C^aH^b(O)^cO^d$ sont représentés d'une manière assez satisfaisante par la formule :

$$a.11 + b.5,5 + c.12,2 + d.7,8.$$

(O) désigne l'oxygène contenu dans un radical et Θ désigne l'oxygène typique.

Si cette supposition est fondée, l'égalité des volumes spécifiques dé-

montrée par M. Kopp dans un grand nombre de combinaisons isomères, devait faire défaut dans certains cas, dans celui de l'acétone et de l'alcool allylique, par exemple, car le calcul donne pour le volume spécifique de l'acétone,

$$\left. \begin{array}{l} C^2H^3(O) \\ CH^3 \end{array} \right\} = 78,2$$

et pour le volume spécifique de l'alcool allylique,

$$\left. \begin{array}{l} C^3H^5 \\ H \end{array} \right\} O = 73,8.$$

L'expérience a donné pour l'acétone les nombres 77,3 et 77,6; mais la préparation de l'alcool allylique pur est trop difficile à réaliser pour qu'on puisse déterminer sa densité et son coefficient de dilatation.

L'auteur a comparé alors l'aldéhyde à l'oxyde d'éthylène, son isomère, qui présente des propriétés qui le font rapporter à un autre type. Le calcul donne le nombre 56,2 pour le volume spécifique de l'aldéhyde $\left. \begin{array}{l} C^2H^3(O) \\ H \end{array} \right\}$ et 51,8 pour le volume spécifique de l'oxyde d'éthylène C^2H^4, O .

La dilatation de l'oxyde d'éthylène par la chaleur n'est pas connue; mais on peut admettre sans erreur sensible pour de petits intervalles de température, que les contractions de l'oxyde d'éthylène et de l'aldéhyde, à partir des points d'ébullition, sont les mêmes pour les mêmes abaisséments de température. Or, le volume de l'aldéhyde, pris égal à 1 au point d'ébullition de ce liquide, est = 0,9658 à 0° et 0,9774 à 7°,5 (13°,5 au-dessous du point d'ébullition). Les volumes spécifiques de l'aldéhyde et de l'oxyde d'éthylène devraient donc être pour 0° $56,2 \times 0,9658 = 54,3$ et $51,8 \times 0,9774 = 50,6$ et les densités pour la même température devraient être égales à

$$\frac{44}{54,3} = 0,810 \quad \text{et} \quad \frac{44}{50,6} = 0,870.$$

Or, d'après M. Wurtz, le poids spécifique de l'aldéhyde à 0° est 0,807 et celui de l'oxyde d'éthylène est 0,898. Ces nombres s'accordent sensiblement avec ceux que les considérations précédentes avaient fait prévoir, et prouvent que ces deux isomères n'ont pas le même volume spécifique.

L'auteur termine en disant que, sans vouloir attribuer trop d'importance aux volumes spécifiques comme moyen de reconnaître la constitution d'un composé, il croit pourtant que cette notion offre une certaine importance pour la solution de cette question.

Sur la diffusion des gaz à travers certains corps poreux,
par M. CH. MATTEUCCI (1).

Si l'on dirige un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique à travers un long morceau d'intestin de poulet ou d'agneau, ces gaz passent à peu près purs quand même le courant est lent. Ces corps poreux ne se comportent donc pas comme les tubes en terre dont M. H. Deville s'est servi pour exécuter ses expériences de diffusion.

Des tubes de 8 à 10 millimètres d'épaisseur, formés avec du plâtre à mouler, se comportent au contraire comme des tubes en terre; mais si l'on imbibe d'eau, même très-imparfaitement, les tubes en plâtre, ils agissent comme les membranes animales prises à l'état frais : on trouve à la sortie du tube l'acide carbonique et l'hydrogène aussi purs qu'à l'entrée, comme avec l'intestin.

Ainsi les colonnes capillaires qui remplissent les interstices du tube de plâtre empêchent la diffusion des gaz, qui a lieu très-facilement lorsque ces colonnes n'existent pas, comme si ces gaz se trouvaient sous une certaine pression en présence du vide.

Quand les colonnes capillaires d'eau interviennent, ces phénomènes changent en quelque sorte de nature et acquièrent une grande analogie avec les phénomènes d'endosmose.

En effet, il faut alors considérer les deux gaz comme séparés par une couche plus ou moins continue d'eau, dans laquelle ces gaz entrent en dissolution. Une fois dissous, ils s'exhalent chacun en présence du milieu différent comme si c'était un espace vide. On voit alors paraître des différences qui dépendent en grande partie de la solubilité inégale des deux gaz. Ainsi une vessie imparfaitement remplie d'hydrogène, suspendue dans une cloche pleine d'acide carbonique, ne tarde pas à se gonfler par une grande quantité d'acide carbonique qui y pénètre, en laissant sortir une proportion bien plus petite d'hydrogène. Des phénomènes analogues ont certainement lieu dans l'acte de la respiration pulmonaire.

(1) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 251 (1863).

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la formation du peroxyde d'hydrogène à une température élevée,
par M. SCHOENBEIN (1).

L'eau oxygénée est un des corps les plus instables; néanmoins, lorsqu'elle est très étendue, elle peut être maintenue à 100° pendant plusieurs heures sans se décomposer. Si dans de l'eau bouillante, additionnée d'acide chlorhydrique, on ajoute du bioxyde de barium jusqu'à saturation, on trouve que, malgré le dégagement d'oxygène, se forme une grande quantité d'eau oxygénée.

Lorsque l'on fait bouillir dans un grand ballon de l'eau en présence du phosphore, en ayant soin de renouveler l'air, on peut de même reconnaître la présence du bioxyde d'hydrogène, en même temps que le phosphore s'oxyde et qu'il se forme de l'azotite d'ammoniaque.

L'eau oxygénée prend encore naissance en agitant de l'eau bouillante, aiguisée de 1/100° d'acide sulfurique, avec de l'amalgame de plomb pâteux, avec de l'amalgame de zinc ou des rognures de cadmium. La même production a lieu lorsque l'on agite de l'eau bouillante, contenant 1/100° de potasse, avec de l'acide pyrogallique ou avec de l'hématoxiline.

L'auteur avait déjà démontré la production d'eau oxygénée, pendant l'oxydation de l'indigo bleu; en opérant à 100°, cette production a encore lieu.

Il termine son article en développant sa théorie sur la polarisation de l'oxygène par les corps oxydables sur lesquels se porte l'ozone, tandis que l'antozone se combine avec l'eau pour former du bioxyde d'hydrogène. Nous ne pouvons suivre l'auteur dans ces développements, et nous renverrons le lecteur aux travaux antérieurs de M. Schœnbein sur le même sujet.

Sur les relations qui existent entre l'antozone contenu dans le spath fluor de Woelsendorf et la matière colorante bleue,
par M. SCHOENBEIN (2).

Certains échantillons de ce spath fluor contiennent de l'antozone en quantités plus ou moins notables, c'est-à-dire que, broyés avec de l'eau, ils donnent naissance à de l'eau oxygénée. On peut distinguer à pre-

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIX, p. 14. 1863. N° 9.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIX, p. 7. 1863. N° 9.

mière vue les morceaux qui possèdent cette propriété de ceux qui ne la possèdent pas; les premiers sont bleu foncé, mats, assez friables et d'une cassure fibreuse; les autres sont brillants, peu colorés, moins friables et d'une cassure grenue. En général le spath très-bleu contient toujours de l'antozone, tandis que les autres variétés en sont dépourvues, de sorte qu'il paraît exister une relation directe entre la coloration bleue et la teneur en antozone. Cette matière colorante bleue est de nature organique. Elle disparaît par la calcination, mais les agents chimiques ne l'altèrent pas, si ce n'est l'acide sulfurique qui, détruisant le spath, la détruit aussi. Cette matière colorante est en quantité très-minime, car 10 grammes de spath ne perdent que 1 milligramme par la calcination et la décoloration.

L'auteur pense que lors de la formation de ces spaths il s'est trouvé une matière organique très-oxydable qui, comme l'acide pyrogallique, possédait la propriété de polariser l'oxygène neutre, en s'emparant de l'ozone, se colorant en bleu, et en développant de l'antozone, ce qui expliquerait cette circonstance que plus la coloration bleue est intense, plus aussi le minéral renferme d'antozone.

Sur l'action que l'oxygène exerce sur le sang.

par M. SCHÖENBEIN (1). ..

Comme un grand nombre de combustions lentes provoquent la polarisation de l'oxygène, on peut admettre qu'il en est de même lorsque l'oxygène agit sur le sang. Dans ce cas on devrait trouver dans ce liquide de l'ozone libre ou de l'eau oxygénée; néanmoins il n'en est rien, les réactifs les plus sensibles ne permettent pas d'en découvrir. Cette absence peut s'expliquer facilement par la rapidité avec laquelle les matières organiques s'emparent de l'ozone, et par l'action décomposante que certains éléments du sang exercent, comme on sait, sur l'eau oxygénée. Ce n'est pas, comme on pourrait le croire, la fibrine du sang qui exerce cette dernière décomposition, car, comme l'a trouvé l'auteur, la fibrine ne produit cet effet que lorsqu'elle est coagulée. Ce sont les globules qui provoquent cette décomposition. Quant à l'albumine, elle n'agit nullement sur l'eau oxygénée.

Quand on fait agir de l'eau oxygénée sur du sang défibriné il se sépare peu à peu une matière floconneuse blanche, qui offre tous les caractères d'une substance albumineuse, et qui possède à un très-haut degré le pouvoir de décomposer l'eau oxygénée. Il est probable

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIX, p. 22. 1863. N° 9.

que cette substance se rapproche de la fibrine, et qu'elle doit son origine à l'altération des globules du sang. Cette manière de voir est d'accord avec celle des physiologistes qui depuis longtemps admettent la formation de la fibrine aux dépens des globules pendant la respiration.

Les globules agissent sur l'eau oxygénée, comme le fait le noir de platine, avec cette différence qu'ils sont détruits par l'oxygène qu'ils mettent en liberté. Celui-ci étant contenu dans l'eau oxygénée à l'état d'oxygène positif $\dot{O}$ (autozone), M. Schoenbein admet que lorsqu'il est mis en liberté par le platine ou par les globules il se convertit par une action catalytique en oxygène négatif $\bar{O}$ (ozone), lequel est sans action sur la platine, tandis qu'il détruit les globules.

Sur quelques combinaisons du fluor, par M. PFAUNDLER (1).

Fluorure d'argent. Ce composé se présente sous deux modifications : déposé lentement dans sa solution concentrée, il forme de gros prismes incolores, déliquescents et qui noircissent rapidement. Sa composition, comme l'a déjà montré M. Frémy, est $AgF + 2H^2O$. Il est très-altérable.

Lorsqu'on évapore la solution concentrée de ce corps, on obtient des croûtes cristallines jaunes. Il est difficile d'obtenir cette modification à l'état de pureté, en raison de sa décomposition rapide à l'air ou dans le vide. Le fluorure d'argent fondu, exposé à l'air, absorbe de l'eau, perd de l'acide fluorhydrique et donne la modification jaune. La même transformation a lieu partiellement lorsqu'on abandonne du fluorure incolore dans un vase contenant de l'acide sulfurique. L'eau décompose les cristaux jaunes en mettant de l'oxyde d'argent en liberté. La composition de ces cristaux est celle d'un oxyfluorure

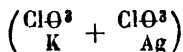


Le fluorure d'argent cristallisé, chauffé dans un creuset couvert, perd son eau et se décompose en partie sous son influence; aussi le fluorure fondu contient-il toujours de l'argent réduit. Cette réduction est complète lorsque l'on opère dans un creuset ouvert, grâce à la vapeur d'eau contenue dans l'air.

Le fluorure d'argent cède très-facilement son argent aux acides organiques. Il se forme des sels d'argent qui sont peu solubles dans l'acide fluorhydrique et qui se séparent à l'état cristallin. Chauffé avec du chlorate de potasse, le fluorure d'argent donne de l'argent métal-

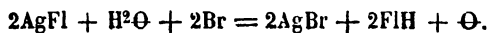
(1) *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*. Juill. 1862. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 135. 1863. N° 11.

lique, mais pas de chlorure d'argent, et l'on obtient de gros cristaux transparents d'un sel double ayant pour composition :



L'auteur avait entrepris cette expérience dans l'espoir de former du chlorure d'argent et une combinaison oxygénée du fluor.

L'eau bromée agit sur le fluorure d'argent et l'on remarque une forte odeur d'ozone; la réaction se fait sans doute suivant l'équation



Acide fluorhydrique. Cet acide, obtenu à son plus grand état de pureté par la décomposition du fluorure de calcium par l'acide sulfurique, est généralement regardé comme anhydre; mais M. Louyet l'a considéré comme un hydrate qui ne peut être déshydraté que par l'acide phosphorique anhydre, et il pense que, amené à cet état, il ne doit plus attaquer le verre. L'auteur a repris ces expériences, mais les résultats obtenus laissent la question douteuse.

Il a aussi renouvelé les tentatives ayant pour but d'isoler le fluor en faisant agir le chlore sec ou le brome sur le fluorure d'argent. Ce corps était chauffé dans des nacelles de platine placées dans des tubes de verre. Quoiqu'il eût observé la formation du chlorure ou du bromure d'argent, l'auteur n'est pas arrivé au résultat désiré.

Le fluorure de plomb n'est pas décomposé par le soufre. Le phosphore en vapeur agit sur ce composé en donnant un gaz que Davy et M. Dumas ont regardé comme du fluorure de phosphore. L'auteur pense que cette combinaison ne peut pas exister en présence du verre. Elle paraît se former par l'action du chlorure de phosphore sur le fluorure d'argent.

**Sur l'équivalent et sur le spectre du césium, par M. O. ALLEN
et W. JOHNSON (1).**

L'analyse du bitartrate de césium ayant donné des résultats différents de ceux auxquels devait conduire l'équivalent proposé par M. Bunsen, les auteurs ont repris la détermination de cet équivalent. Ils ont d'abord transformé ce sel en chloroplatinate, puis en chlorure. Celui-ci, examiné au spectroscope, a donné le spectre du césium, et en outre une raie rouge rapprochée de αLi qui pouvait faire supposer la

(1) *Silliman's American Journal*, t. xxxv. Janvier 1863. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 154. 1863. N° 11.

présence du lithium. Les auteurs ont transformé ce chlorure une seconde fois, puis une troisième fois en chloroplatinate, en ayant soin de ne précipiter finalement que 1 gramme de césium sur 15 grammes. Cette dernière portion de chloroplatinate a donné un chlorure qui a montré la raie rouge; celle-ci doit en conséquence appartenir au spectre même du césium.

Les auteurs ont employé ce chlorure, qui n'est pas hygroscopique (1), pour la détermination de l'équivalent du métal. Ce chlorure fond sans se décomposer, à moins qu'il ne soit en présence de la vapeur d'eau; mais il est volatil. L'équivalent du césium déduit de quatre analyses de ce chlorure, par le nitrate d'argent, est = 133,036 (2).

Les auteurs ont remarqué dans le spectre du césium quatre raies rouges à gauche de celles signalées par MM. Kirchhoff et Bunsen; l'une de ces raies est aussi brillante que celle du lithium. Ils ont en outre trouvé une belle raie jaune et deux raies très-faibles dans le vert. Le spectre du césium possède un ensemble de 18 raies, dont 7 dans le rouge, 1 dans le jaune (aussi caractéristique que la raie bleue), 7 dans le vert et les autres dans le bleu.

Sur les carbonates d'alumine, de glucine, de sesquioxyde de fer, de chrome et d'urane, par M. PARKMANN (3).

Malgré les recherches réitérées qui ont été entreprises sur ces combinaisons, leur composition est assez mal connue. L'auteur a cherché à la déterminer.

Le carbonate ferrique, obtenu par précipitation des sels ferriques par les carbonates alcalins, est un sel qui perd très-facilement de l'acide carbonique, par la simple dessiccation: aussi l'auteur l'a-t-il analysé sans le sécher, en cherchant seulement les rapports entre l'oxyde de fer et l'acide. Il a trouvé la formule $F^2O^3.CO^2$.

Le carbonate de chrome obtenu en précipitant à froid l'alun de chrome, analysé dans les mêmes conditions, a pour formule $Cr^2O^3.2CO^2$; pendant la précipitation une partie de l'oxyde de chrome a été transformée en acide chromique, sous l'influence simultanée du carbonate alcalin et de l'air; aussi la liqueur filtrée, après réduction, a été précipitée

(1) Le fait n'est pas exact, d'après M. Bunsen.

(2) M. Bunsen ayant répété récemment ses expériences, a obtenu le même nombre. Nous publierons prochainement les résultats qu'il a obtenus et les remarques qu'il a faites sur le spectre du césium.

(3) *Sillim. Amer. Journ.*, t. xxxiv, n° 102. Novembre 1862. — *Journal für praktische Chemie*, t. lxxxix, p. 411. 1833. N° 10.

par l'ammoniaque et le poids d'oxyde de chrome obtenu, ajouté à celui obtenu directement. Lorsque le précipité se forme dans une liqueur bouillante, il a pour composition $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$.

Le *carbonate d'alumine* a une composition très-variable. L'auteur admet que sa composition normale répond à la formule $\text{Al}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$. Il a obtenu un précipité présentant cette composition, en ajoutant une solution d'alun à une solution de carbonate de soude.

Le *carbonate de glucine*, obtenu par double décomposition, a aussi pour formule $\text{Gl}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$.

Carbonate d'urane. Ce sel a été obtenu par précipitation du sulfate ou de l'azotate d'urane. L'acide carbonique contenu dans le précipité a été dosé en calcinant celui-ci dans un courant d'hydrogène, et en recueillant les gaz dans un tube pesé contenant de la chaux sodée. L'urane a été dosé à l'état d'oxyde UO . La composition du précipité correspond tantôt à la formule $3\text{U}^2\text{O}^3, 2\text{CO}^2$, tantôt à $3\text{U}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$. L'auteur ne regarde pas ces résultats comme exacts et admet qu'il existe, comme l'a trouvé Ebelmen, un carbonate $\text{U}^2\text{O}^3, \text{CO}^2$.

Il est à remarquer qu'aucun de ces carbonates ne s'accorde avec la théorie de Berzélius, qui exige qu'un sel contienne autant d'atomes d'acide que la base contient d'atomes d'oxygène (1).

**Dosage et équivalent du cuivre, par MM. E. MILLON
et COMMAILLE (2).**

On dose habituellement le cuivre à l'état de bioxyde; suivant les auteurs, cette opération entraîne toujours une perte plus ou moins sensible, et ils proposent de doser le cuivre à l'état métallique.

(1) La composition de ces carbonates s'exprime très-bien dans la théorie des types :

Hydrate normal.	ter anhydride.	Bicarbonate normal.	ter anhydride.
$\begin{matrix} \text{vi} \\ \text{R}^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^6 \\ \text{H}^6 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \text{vi} \\ \text{R}^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^5 \\ \text{H}^4 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \text{C}^{\text{iv}} \\ \text{C}^{\text{iv}} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \right\}$	$\begin{matrix} \text{C}^{\text{iv}} \\ \text{C}^{\text{iv}} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^7 \\ \text{H}^6 \end{matrix} \right\}$
	$\begin{matrix} \text{vi} \\ \text{Fe}^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^5 \\ \text{C}^{\text{iv}} \end{matrix} \right\}$		$\begin{matrix} \text{C}^{\text{iv}} \\ \text{C}^{\text{iv}} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^7 \\ \text{C}^{\text{iv}} \end{matrix} \right\}$
	Carbonate ferrique.		$\begin{matrix} \text{vi} \\ \text{Cr}^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^7 \\ \text{C}^{\text{iv}} \end{matrix} \right\}$
	$\begin{matrix} \text{vi} \\ \text{Cr}^2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}^5 \\ \text{C}^{\text{iv}} \end{matrix} \right\}$		Bicarbonate chromique.
	Carbonate chromique.		

A. W.

(2) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 145. Juillet 1863.

Le bioxyde est précipité par la potasse; le précipité, lavé à chaud, puis séché, est brûlé avec le filtre dans une large capsule de platine. Le résidu, placé dans une nacelle de platine, est réduit par un courant d'hydrogène pur.

Le composé violet qu'on obtient en faisant bouillir une solution d'acétate de cuivre avec du sucre, renferme environ 2 % de bioxyde de cuivre avec 1/2 % de matière organique.

L'hydrate jaune de protoxyde de cuivre ne renferme jamais moins de 4 % de bioxyde.

Les auteurs ont déterminé l'équivalent du cuivre en réduisant par l'hydrogène pur et sec de l'oxyde de cuivre provenant de la calcination du nitrate; ils ont obtenu le nombre 394,55. MM. Erdmann et Marchand avaient indiqué le nombre 396,60 au lieu de 395,55, équivalent admis par Berzélius.

Action du sulfocyanure de potassium sur les combinaisons du molybdène et recherche de ce métal, par M. C. D. BRAUN (1).

Lorsque l'on ajoute du sulfocyanure de potassium à la solution brune de sesquioxyde de molybdène dans l'acide chlorhydrique, on obtient une coloration rouge qui se fonce de plus en plus. Cette coloration apparaît aussi avec la solution bleue de molybdate de molybdène, qu'on obtient par réduction de la solution chlorhydrique d'acide molybdique, et avec la solution de l'oxyde MbO^2 dans l'acide chlorhydrique. Quant à l'acide molybdique, il ne donne qu'une coloration jaune pâle, mais si l'on vient à réduire la liqueur par une lame de zinc, aussitôt la coloration rouge apparaît. Cette réaction permet de reconnaître la présence de 1/300,000^e d'acide molybdique. La coloration est assez fugitive.

Le sulfocyanure de molybdène qui se forme dans cette réaction est soluble dans l'éther, mais point dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

La présence du fer ou de l'acide hypoazotique, qui donne lieu à la même coloration, ne permettrait pas de reconnaître la présence du molybdène; cependant comme l'acide phosphorique, qui empêche la coloration rouge des sels ferriques, n'empêche pas celle des combinaisons molybdiques, il suffit d'ajouter cet acide à la liqueur pour rendre la méthode applicable, après toutefois avoir porté à l'ébullition pour chasser les vapeurs nitreuses s'il en existe. La présence de l'acide

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIX, p. 125. 1863. N° 10.

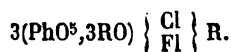
oxalique empêche la coloration rouge de se produire par l'action du sulfocyanure sur les sels ferriques et sur les combinaisons du molybdène.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Mémoire sur l'apatite, la wagnérite et quelques espèces artificielles de phosphates métalliques,

par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON (1).

Les auteurs désignent sous le nom d'*apatite* tous les composés définis cristallisant dans le système du prisme hexagonal régulier, et avec les formes de l'apatite qui ont pour formule générale :



Les apatites connues dans la nature, ou celles que les auteurs ont préparées, sont les suivantes :

Apatites.	Composition.	Noms minéralogiques.
de chaux	$3(\text{PhO}^5, 3\text{CaO}) \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Fl} \end{array} \right\} \text{Ca}$	Apatite
de plomb	$3(\text{PhO}^5, 3\text{PbO})\text{ClPb}$	Pyromorphyte
de baryte	$3(\text{PhO}^5, 3\text{BaO})\text{ClBa}$	Espèce artificielle
de strontiane	$3(\text{PhO}^5, 3\text{SrO})\text{ClSr}$	"
de fer et de manganèse	$3\text{PhO}^5, 3 \left(\begin{array}{c} \text{FeO} \\ \text{MnO} \end{array} \right) \left\{ (\text{FeMn})(\text{Fl}, \text{Cl}) \right.$	Eisen-apatit
de manganèse	$3(\text{PhO}^5, 3\text{MnO})(\text{Mn})(\text{Fl}, \text{Cl})$	Espèce artificielle.

Les auteurs préparent ces matières par un procédé général qui réussit infailliblement et qui donne toujours de très-beaux échantillons. On fond ensemble dans un creuset de charbon de cornue un mélange de chlorures ou de fluorures métalliques secs, le chlorure, quand il est soluble, devant être de beaucoup prépondérant, et on ajoute la quantité d'acide phosphorique fondu nécessaire pour obtenir du phosphate métallique, lequel doit être en faible quantité par rapport au chlorure. Quand celui-ci n'est pas réductible par l'ammoniaque, on peut remplacer l'acide phosphorique par le phosphate d'ammoniaque. Du reste, on peut varier la nature de ces mélanges suivant l'espèce qu'on veut obtenir.

(1) *Annales de chimie et de physique*, T. LXVII, p. 443. Avril 1843.

Le vase de charbon peut être remplacé par un vase de porcelaine quand on n'y introduit pas de fluorure.

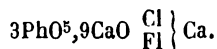
Le principe de ces méthodes réside dans cette double circonstance : 1° les apatites sont solubles à chaud dans un excès de chlorure métallique qui peut entrer dans leur composition, et elles cristallisent dans la matière fondue au moment de sa solidification ; 2° quelle que soit la quantité de fluorure introduite dans le mélange, quand même elle ne serait pas prépondérante, on retrouve toujours le fluorure soit en totalité, soit en partie dans le produit cherché.

Les auteurs ont décrit les apatites suivantes :

1° *Apatite de chaux*. On emploie du phosphate des os lavé à l'acide chlorhydrique dilué, du fluorure de calcium dans la proportion de $1/2$ ou $1/3$ du poids du phosphate et du chlorure de calcium en grand excès.

Le creuset en charbon est introduit dans un creuset de terre où l'on met quelques fragments de charbon de bois. On chauffe au rouge vif, et quand tout est refroidi on retourne le creuset de charbon dans un grand verre plein d'eau qui dissout le chlorure de calcium en excès.

On lave à grande eau les cristaux d'apatite. Ce sont des prismes hexagonaux allongés, terminés par un pointement, durs, très-éclatants, miroitants, dont la densité est 3,14. Leur formule est



Pour les analyser on les a dissous dans l'acide nitrique, on a dosé le chlore par l'argent, et on a précipité le petit excès de nitrate d'argent par de l'iode introduit dans la liqueur bouillante. La solution, saturée par l'ammoniaque et acidulée par l'acide acétique, a été dépouillée de chaux par l'oxalate d'ammoniaque, puis évaporée à consistancé sirupeuse. On a chassé l'acétate, le nitrate et le fluorhydrate d'ammoniaque par une chaleur modérée, et on a redissous le phosphate d'ammoniaque dans l'eau pour en séparer un peu de silice que l'acide fluorhydrique a enlevé aux vases. Le phosphate d'ammoniaque a été évaporé dans un creuset de platine contenant un poids connu de chaux. Après l'évaporation on a calciné, et l'excès de poids de la matière sur la chaux a donné l'acide phosphorique. L'acide fluorhydrique a été dosé par la perte.

2° *Apatite de manganèse*. On mélange dans un creuset de charbon :

Fluorure de manganèse	2 parties
Phosphate d'ammoniaque	5 —
Chlorure de manganèse en excès.	

On fond et on reprend par l'eau.

Les cristaux obtenus sont des mâcles enchevêtrées de telle façon qu'on ne peut distinguer une forme régulière. Le calcul des analyses donne $3\text{PhO}^3, 9\text{MnO}, \text{MnCl}$.

3° *Eisen-apatit*. Cette substance naturelle s'obtient artificiellement quand on fond dans un creuset de charbon un mélange de

Protochlorure de fer	2 parties
Phosphate de protoxyde de fer	8 —
Chlorure de manganèse en excès.	

Les cristaux qu'on sépare par le lavage offrent les caractères extérieurs et la composition de l'eisen-apatit. Ils se présentent en lamelles transparentes ou rougeâtres indéterminables.

4° *Pyromorphite*. Le meilleur procédé de préparation consiste à mélanger dans un creuset de porcelaine :

Phosphate de plomb	12,2
Chlorure de plomb	1,4
Sel marin en excès,	

et à chauffer ce mélange au point où le sel marin est bien liquide.

Les cristaux obtenus sont très-brillants ; leurs faces sont très-réfléchissantes, quoique fort petites.

5° *Apatite de baryte*. On fond du phosphate de baryte avec un excès de chlorure de baryum dans un creuset en terre.

En reprenant par l'eau, on obtient de petits cristaux prismatiques d'un grand éclat. Les faces verticales de ce chlorophosphate hexagonal sont exactement de 120° ; le pointement est rhomboédrique. Sa forme et sa composition sont celles de l'apatite de chaux.

6° *Apatite de strontiane*. Pour la préparer on peut employer le même procédé que pour l'apatite de baryte, on bien chauffer au rouge vif dans un creuset en terre un mélange de phosphate d'ammoniaque et de chlorure de strontium. Sa forme est celle de l'apatite de baryte. Son éclat est encore plus grand.

Indépendamment des apatites, les auteurs ont obtenu les wagnérites suivantes :

1° *Wagnérite magnésienne, wagnérite fluorée*. On mêle 60 parties de fluorure de magnésium avec 132 parties de phosphate d'ammoniaque et un grand excès de chlorure de magnésium, et on chauffe la masse dans un creuset de charbon. Après le refroidissement et le lavage on obtient de très-beaux cristaux de wagnérite.

Ce corps est dur et sans éclat. Sa densité est 3,12. Sa forme est un prisme rhomboïdal oblique, dont la forme primitive est identique avec

la forme de la wagnérite naturelle; seulement on y trouve quelques faces de moins dans la zone des faces verticales, et une face de plus dans la zone des faces perpendiculaires au plan de symétrie. Composition : $\text{PhO}^5, 3\text{MgO}, \text{MgFl}$.

Wagnérite chlorée. On l'obtient en chauffant au rouge un mélange de phosphate d'ammoniaque et de chlorure de magnésium en grand excès. On obtient après le lavage de gros cristaux qui présentent des faces verticales qu'on retrouve sur la wagnérite naturelle; leur forme primitive est donc probablement la même.

Wagnérite complexe fluorée et chlorée à base de chaux et de magnésie. Cette matière se prépare en fondant ensemble :

Phosphate de magnésie	10 parties
Fluorure de calcium	1 —
Chlorure de calcium en excès.	

La matière cristallisée qu'on sépare de la masse fondue ne paraît pas homogène; l'analyse semble montrer que c'est un mélange et d'apatite et de wagnérite de chaux et de magnésie. On peut trier à la pince des cristaux de wagnérite; M. Des Cloizeaux y a trouvé, outre certaines faces appartenant à la wagnérite naturelle, d'autres faces qui dérivent de la forme primitive par des lois simples et qui sont dues probablement à la présence de la chaux dans la matière.

2° *Wagnérite de chaux.* On fond ensemble, dans un creuset de porcelaine, du phosphate de chaux des os lavé à l'acide et un excès de chlorure de calcium. On obtient par le lavage de petits cristaux ternes, très-réguliers, ressemblant au sel marin : on y trouve en effet deux zones composées chacune de quatre faces faisant entre elles des angles de 90°. La troisième zone contient des angles de 90°44' très-voisins de ceux de la wagnérite. La densité de la wagnérite de chaux est de 2,05. Composition : $\text{PhO}^5, 3\text{CaO}, \text{CaCl}$.

3° *Wagnérite de manganèse.* On chauffe au rouge vil un mélange de phosphate d'ammoniaque et de chlorure de manganèse en excès.

Les cristaux sont enchevêtrés les uns dans les autres et par suite indétérminables. Leur composition est $\text{PhO}^5, 3\text{MnO}, \text{MnCl}$.

4° *Wagnérite de fer et de manganèse.* On chauffe de l'acide phosphorique fondu avec du protochlorure de manganèse, auquel on ajoute des protochlorure de fer.

Résumé. Les apatites ou di-phosphogénitides rhomboédriques ne peuvent être formées indifféremment, pour certaines bases, par le fluor et le chlore. Ainsi il faut du fluor pour constituer l'apatite de fer et de manganèse. L'apatite de magnésie semble ne pas exister.

Les wagnérites ou chlorofluophosphates clino-rhombiques de baryte, de strontiane et de plomb paraissent impossibles à préparer. La chaux se place entre tous ces corps comme intermédiaire avec cette singulière propriété de donner une wagnérite dont la composition est la même que la wagnérite magnésienne, mais qui en diffère essentiellement par la forme cristalline.

Les apatites ont pour bases les oxydes métalliques qui donnent des carbonates rhombiques de même forme que l'aragonite. Les wagnérites sont formées au contraire par les oxydes métalliques qui fournissent des carbonates rhomboédriques ou spathiques. La chaux (dont le carbonate est dimorphe) donne une apatite et une wagnérite ; elle sert donc d'intermédiaire entre les deux groupes d'oxydes métalliques.

On n'a pu obtenir des wagnérites chlorées avec les oxydes purement aragonitiques, ni des apatites chlorées avec les oxydes spathiques. Non-seulement les formes cristallines sont incompatibles, mais encore les compositions chimiques sont différentes.

Les auteurs ne pensent pas que l'apatite se soit formée dans la nature par l'action du chlorure de phosphore sur la chaux, parce qu'en faisant passer du chlorure de phosphore sur la chaux on ne produit pas seulement de l'apatite, mais une matière très-complexe contenant de l'apatite chlorée et de la wagnérite de chaux.

Si dans la nature ce produit s'était formé, on en retrouverait aujourd'hui les deux éléments. Or, l'un est très-commun, c'est l'apatite, et l'autre est tout à fait inconnu, c'est la wagnérite de chaux.

On peut expliquer la formation de l'apatite par l'action de l'acide chlorhydrique (ou fluorhydrique) sur un mélange de fluorure de calcium et de phosphate de chaux, ou bien admettre, en s'appuyant sur les expériences de M. Debray, que ce corps s'est produit par l'union des éléments qui le composent, renfermés en dissolution à une haute température et sous une forte pression dans les filons.

De la reproduction du rutile, de la brookite et de leurs variétés ; protofluorure de titane, par M. P. HAUTEFEUILLE (1).

Rutile. Un mélange de titanate de potasse et de chlorure de potassium, contenu dans une capsule de platine, est chauffé au rouge blanc dans un creuset en terre dans lequel deux tubes de porcelaine lutés sur le couvercle permettent d'établir un courant de gaz chlorhydrique. L'acide titanique mis en liberté dans ces conditions cristallise en pris-

(1) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 148. Juillet 1863.

mes accolés, jaunies, semblables à ceux qu'a obtenus M. H. Deville. Leur densité est égale à 4,3, comme celle du rutile.

Rutile aciculaire. Un mélange de titanate et de fluotitanate, obtenu en fondant ensemble de l'acide titanique pur et du fluorure de potassium, soumis au rouge vif à l'action de l'acide chlorhydrique, fournit des cristaux prismatiques isolés, terminés par de beaux pointements octaédriques. Ces cristaux sont identiques avec ceux du rutile aciculaire naturel. Leur densité est égale à 4,26.

Rutile laminaire. L'acide titanique en solution dans le fluosilicate de potassium cristallise au rouge vif sous l'influence de l'acide chlorhydrique en lames semblables à celles qui constituent le rutile laminaire de New-Jersey.

Sagenite. Un mélange d'acide titanique, de silice de fluosilicate de potassium chauffé au rouge vif dans un courant d'acide chlorhydrique, donne de petites aiguilles implantées sur un squelette de silice. Leur analogie avec la sagenite de Saussure est incontestable ; ils possèdent la composition du rutile.

La méthode précédemment décrite et qui consiste à soumettre l'acide titanique à l'action combinée des fluorures et de l'acide chlorhydrique fournit donc la série complète des variétés du rutile.

Brookite. L'acide chlorhydrique conserve au rouge sombre la propriété de donner des cristaux d'acide titanique en réagissant sur un mélange d'acide titanique, de silice et de fluosilicate de potassium. L'acide titanique cristallisé à cette température se présente en lames qui ont la forme et la densité de la brookite naturelle.

Arkansite. L'opération précédente, réalisée dans un vase en charbon de cornue, fournit des cristaux noirs ayant la forme et la densité de l'arkansite naturelle.

Protofluorure de titane. Lorsqu'on chauffe du fluotitanate de potassium dans un courant d'hydrogène sec chargé d'acide chlorhydrique, le perfluorure mis en liberté passe à l'état de protofluorure. Ce corps constitue des cristaux prismatiques, violets, possédant des angles de 135° caractéristiques du prisme octogonal, dérivé du prisme à base carrée.

Lorsque, dans la préparation du rutile aciculaire, on maintient longtemps en fusion le mélange de titanate et de fluotitanate avant de faire passer le courant d'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux bleus renfermant jusqu'à 5 % de fluor, tout en conservant la densité, l'aspect et le pointement du rutile aciculaire.

La coloration est due dans ce cas au protofluorure de titane.

L'auteur se propose de rechercher si la coloration de l'anatase est

due à ce protofluorure ou à l'oxyde salin $\text{TiO}_2, \text{Ti}_2\text{O}_3$, découvert par M. H. Deville.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Nouvelle méthode pour reconnaître et doser l'ozone,

par M. A. HOUZEAU (1).

L'auteur établit d'abord que l'iodure de potassium du commerce est toujours alcalin : on doit préalablement le rendre neutre.

Il admet que le papier ioduro-amidonné de M. Schönbein ne peut pas servir à caractériser l'oxygène actif parce qu'il se colore d'une manière semblable sous l'influence de plusieurs autres corps.

La coloration de ce papier varie d'ailleurs, pour une même quantité d'ozone, avec la température et l'état hygrométrique de l'air.

L'auteur propose de décélérer la présence de l'ozone, non pas par l'iode que ce corps déplace de l'iodure, mais par la réaction alcaline qui se produit quand l'ozone agit sur l'iodure de potassium par la formation de la potasse (2).

Pour constater la présence de l'ozone, on se sert de deux petites éprouvettes de 15 à 20 centimètres cubes, reliées entre elles par un tube abducteur. Dans la première, où doit d'abord se rendre le gaz, on verse environ 3 centimètres cubes d'eau pure, colorée par quelques gouttes de teinture de tournesol ayant la coloration *rouge vineux* stable, et dans la seconde on place une même quantité d'eau, colorée de la même façon, mais contenant $1/100^e$ de son poids d'iodure de potassium neutre.

Quand le gaz contient de l'ozone, la teinte du liquide témoin contenu dans le premier tube ne varie pas ou varie peu, tandis que la couleur de la liqueur iodurée passe au brun violacé, puis au vert bleu.

Pour doser l'ozone, on se sert d'un ou de deux tubes de Will.

Pour 10 centimètres cubes d'acide titré contenant $0^{\text{gr}},0061$ d'acide SO_3HO capable de saturer $0^{\text{gr}},0059$ de potasse (KO), équivalant à $0^{\text{gr}},001$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LXVII, p. 466.

(2) Comme le fait remarquer l'auteur, le brome et le chlore ne peuvent pas engendrer de la potasse en présence de l'iodure de potassium, mais plusieurs substances (et notamment les vapeurs nitreuses, qui existent le plus souvent dans l'air, comme l'a montré M. Cloëz), ont la propriété de chasser l'iode de l'iodure de potassium et de donner naissance à de la potasse.

A. RICHÉ.

d'ozone, on ajoute 1 centim. cube d'une dissolution d'iodure de potassium contenant au maximum 0^{gr},020 de ce sel.

Après l'absorption de l'ozone, on verse le contenu des tubes dans un petit ballon et on le soumet à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur ne conserve plus qu'une teinte paille très-faible.

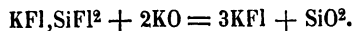
Après le refroidissement du liquide on en prend le titre alcalimétrique à l'aide de l'eau de chaux.

Sur le dosage de l'acide azotique par le zinc en présence des alcalis, par M. W. WOLF (1).

Ce dosage, déjà recommandé par M. Schulze, repose sur la transformation de l'acide azotique en ammoniacque, sous l'influence du zinc en présence des alcalis. L'auteur a cherché à perfectionner la méthode de M. Schulze. Il s'est assuré d'abord que la transformation sur laquelle se fonde la méthode se fait d'une manière complète. Pour que l'opération réussisse, il faut qu'elle ait lieu à froid; que le zinc soit mis en contact intime avec du fer, pour que le dégagement d'ammoniacque soit régulier; enfin, que la solution alcaline ne contienne que 1/7^e environ d'alcali. L'auteur emploie donc pour faire la réduction à froid un élément galvanique, zinc et fer. Il ne dose pas l'ammoniacque produite, mais il la décompose par du bromure de potasse ou de soude (eau de Javelle bromée); de cette manière l'azote est mis en liberté, et il en mesure le volume. Cette méthode est applicable au dosage de petites quantités d'acide azotique, comme celles qui se trouvent dans les terres arables.

Sur la détermination acidimétrique de l'acide hydrofluosilicique libre et combiné à la potasse et à la soude, par M. Franz STOLBA (2).

Ce dosage repose sur l'action que la potasse exerce sur le fluosilicate de potassium. Ce sel a pour composition $\text{KFl}, \text{SiFl}^2$, si l'on représente la silice par SiO^2 ; la potasse le décompose en fluorure de potassium et silice :



La réaction acide du fluosilicate sur la teinture de tournesol cesse d'avoir lieu quand cette décomposition est accomplie : elle est alors remplacée par une réaction alcaline. Il est nécessaire d'opérer à chaud pour obtenir une réaction rapide et franche. Le fluosilicate de sodium

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIX, p. 93. 1863. N° 10.

(2) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIX, p. 129. 1863. N° 11.

peut se doser de même à l'aide d'une solution alcaline normale, ainsi qu'un mélange de fluosilicate de sodium et de potassium.

L'acide hydrofluosilicique libre pourra être déterminé de la même manière; seulement il faudra 3 équivalents de potasse au lieu de 2 qu'exige le dosage du sel de potassium ou de sodium.

Sur le moyen proposé par M. L. HOFMANN pour reconnaître le phosphore dans des cas d'empoisonnement, par M. H. HUPPERT (1).

L'auteur, dans une recherche légale, a voulu vérifier la réaction signalée par L. Hofmann (*Repert. de Chimie pure*, t. v, p. 328, juin 1863) et qui consiste à traiter le liquide provenant de la distillation des matières suspectes par le sulfhydrate d'ammoniaque, à évaporer et à ajouter au résidu une petite quantité de perchlorure de fer : on observe une coloration violette. Pensant que l'alcool dans lequel avaient été conservées les parties suspectes devait présenter la même réaction, M. Huppert le soumit à l'expérience et constata la coloration violette répétant ensuite l'expérience sur de l'alcool ayant servi à des préparations anatomiques exemptes de phosphore, il observa que la même réaction eut lieu; enfin, il put constater que la coloration est indépendante de la présence du phosphore, et qu'elle se produit avec le sulfhydrate d'ammoniaque seul, après que l'on a évaporé la solution de ce réactif au bain-marie jusqu'à disparition de toute odeur sulfhydrique. L'auteur n'a pas recherché la cause de la coloration produite, son but n'étant que de faire voir ce qu'il y a d'erroné dans la méthode de M. L. Hoffmann.

Sur l'attaque du verre par l'eau en présence des matières organiques, par M. BERTHELOT (2).

Cette attaque est négligeable dans la plupart des expériences de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles; elle ne devient sensible que dans les cas où la proportion d'acide est extrêmement faible, et alors elle peut devenir comparable à la quantité qu'il s'agit de mesurer.

L'auteur a opéré avec des tubes de verre vert scellés, remplis de liquide aux trois quarts; il déterminait le titre alcalin ou acide du mélange au moyen de liqueurs normales convenablement étendues.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 252. [Nouv. sér., t. L.] Mai 1863.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. LXVIII, p. 368. Juillet 1863.

I. Mélanges d'eau et d'alcool.

Nature du mélange.		Conditions de l'expérience.	Quantité d'acide acétique équivalent à l'alcali dissous dans 10 centimètres cubes.
Eau pure		22 h. vers 135°	0 ^{me} gr,8
Eau	90	66 h. vers 160-180°	0 ^{me} gr,8
Alcool	10		
Eau	75	69 h. vers 160-180°	1 ^{me} gr,0
Alcool	25		
Eau	50	69 h. vers 160-180°	1 ^{me} gr,0
Alcool	50		
Eau	10	48 h. vers 160-180°	non appréc.
Alcool	90		
Alcool absolu		48 h. vers 160-180°	nulle.

II. Un mélange de 20 parties de glycérine et de 80 parties d'eau est devenu acide. L'acidité équivalait pour 10 centimètres cubes à un demi-milligramme d'acide acétique. Ce fait indique dans la glycérine des traces d'un glycéride.

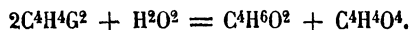
III. Mélanges d'eau et d'acides organiques. On a déterminé la diminution du titre acide :

Nature du mélange.		Conditions de l'expérience.	Proportion d'acide neutralisé.
Eau	9,992	64 h. à 160-180°	0 ^{me} ,006
Acide acétique	0,008		
Eau	9,895	96 h. à 120-140°	0 ^{me} ,005
Acide tartrique	0,105		
Eau	9,80	22 h. à 135°	insensible.
Acide malique	0,20		
Eau	9,95	96 h. à 120-140°	0 ^{me} ,010
Bitartr. de potasse	0,05		
Eau	9,98	22 h. à 135°	0 ^{me} ,007
Bitartr. de potasse	0,02		

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de la chaleur sur l'aldéhyde, par M. BERTHELOT (1).

L'aldéhyde pur, maintenu à 160° pendant 100 heures, se décompose complètement. Il se forme de l'eau et un produit résineux dont la composition répond sensiblement à un mélange de carbures polymères $n(C^4H^2)$. Il se forme en même temps une petite quantité d'alcool et d'un acide qui paraît être l'acide acétique.



(1) *Annales de chimie et de physique*, T. LXVIII, p. 368.

Sur les combinaisons hexyliques, par MM. ERLÉNMEYER
et WANKLYN (1).

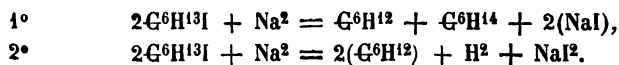
Iodure d'hexyle. — Pour préparer ce composé à l'aide de la mannite, il convient de distiller dans un courant rapide d'acide carbonique 24 grammes de mannite avec 300 centimètres cubes d'acide iodhydrique, bouillant à 126°. Le produit de la distillation forme deux couches dont l'inférieure, presque noire, constitue l'iodure d'hexyle. L'iodure brut est un liquide d'un vert olive. Lorsqu'on le distille il se décompose sensiblement avec dégagement d'iode et d'acide iodhydrique. On peut le distiller avec de l'eau dans un courant de gaz carbonique ou encore dans un courant de vapeur d'eau. Il constitue alors un liquide parfaitement incolore, possédant à 0 degré une densité de 1,4447 (rapportée à celle de l'eau à 4°), et à 50° une densité de 1,3812. Pour 50° son coefficient de dilatation est par conséquent de 0,0460 c'est-à-dire égal au quart de celui des gaz). Son point d'ébullition est situé à 167°,5 (corrigé) sous la pression de 753 millimètres. La potasse alcoolique en sépare de l'hexylène. Il se forme en même temps d'autres produits.

Lorsqu'on chauffe volumes égaux d'eau et d'iodure d'hexyle de 190 à 200° dans des tubes scellés, l'eau se charge de l'acide iodhydrique, et de l'hexylène est mis en liberté.

L'acide acétique dissout l'iodure d'hexyle sans le décomposer, même lorsqu'on chauffe à 160°. Après avoir ajouté de l'acétate de plomb à cette solution, on a chauffé dans une cornue. Il s'est séparé beaucoup d'iodure de plomb; mais il ne s'est point formé un éther acétique. Le seul produit de la réaction était de l'hexylène.

Le mercure a immédiatement réagi sur l'iodure d'hexyle au soleil. Il s'est formé beaucoup d'iodure de mercure et un liquide qui bouillait environ à 70°, et qui était probablement de l'hydrure d'hexyle C^6H^{14} .

L'action du sodium sur l'iodure d'hexyle donne naissance à de l'hexylène et à l'hydrure d'hexyle. Il se dégage en même temps de l'hydrogène. La réaction s'accomplit probablement selon les équations suivantes :



(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, t. VI, p. 274.

On a fait réagir l'iodure d'hexyle sur l'oxalate d'argent ; soit qu'on ait employé le sel sec, soit qu'on ait ajouté de l'eau ou de l'éther, il s'est formé de l'hexylène ; de l'acide oxalique a été mis en liberté, et on a obtenu une petite quantité d'un corps possédant l'odeur de l'alcool hexylique. On n'a pas pu constater la formation d'un oxalate hexylique.

Lorsqu'on chauffe l'iodure d'hexyle avec du zinc et de l'eau dans des tubes scellés, au bain d'huile, de 160 à 170°, ou avec du zinc, de l'alcool au bain-marie, il se forme de l'hydrure d'hexyle bouillant à 68°,5, sous la pression de 754^{mm},3, et possédant à 16°,5 une densité de 0,6645.

Lorsqu'on chauffe l'iodure d'hexyle brut avec de l'oxyde d'argent et d'eau, il se forme une grande quantité d'iodure d'argent, et l'on obtient, en soumettant le tout à la distillation, trois produits :

L'un bouillant à 70°, et qui forme le tiers du liquide distillé : c'est de l'hexylène ; l'autre bouillant entre 137 et 170° : c'est de l'alcool hexylique impur ; le troisième bouillant au-dessus de 170°.

La seconde portion, mise en digestion sur du sulfate de cuivre, a été rectifiée sur ce sel. Après plusieurs distillations, on a obtenu un produit bouillant entre 138 et 142°. Ce produit renfermant encore une petite quantité d'iode, on l'a distillé sur de l'hydrate de potasse. Il a passé d'abord de l'hexylène et le point d'ébullition du produit principal s'est fixé de 135 à 137°. Ce corps était l'alcool hexylique.

Le troisième produit avait passé au-dessus de 170°. Après l'avoir chauffé dans un courant de gaz carbonique jusqu'à ce que le produit qui passait ne renfermât plus d'iode, on a obtenu un résidu qui passait entre 200 et 205°. Ce produit possédait une composition très-rapprochée de celle de l'éther hexylique $C^{12}H^{26}O$.

L'iodure d'hexyle est décomposé énergiquement par le brome. De l'iode est mis en liberté et l'on obtient un produit bromé qui est probablement un mélange de $C^6H^{13}Br$ et de $C^6H^{12}Br^2$.

Hexylène. — Liquide mobile plus léger que l'eau. Point d'ébullition, 68-70°. Densité de vapeur 2,88-2,97 ; densité de vapeur calculée, 2,9022. Se combine avec le brome avec sifflement et fournit le bromure $C^6H^{12}Br^2$. Lorsqu'on mêle de l'hexylène avec de l'acide sulfurique renfermant 99,3 pour 100 de SO^4H^2 , il se manifeste une réaction très-vive ; le mélange entre en ébullition, se colore en rouge brun, dégage de l'acide sulfureux. Étendu d'eau, il donne un liquide épais oléagineux, qui est probablement du parahexylène.

Lorsqu'on mélange 3 volumes de cet acide sulfurique concentré avec

1 volume d'eau, qu'on laisse refroidir et qu'on ajoute à 1 volume de l'acide ainsi obtenu 1 volume d'hexylène, celui-ci se combine peu à peu avec l'acide lorsqu'on agite le mélange. Il est bon de refroidir. Il ne se forme point d'acide sulfureux, et le liquide se colore en jaune. Étendu d'eau, ce liquide laisse séparer un corps oléagineux, lequel, après lavage à l'eau et dessiccation sur du sulfate de cuivre, montre tous les caractères de l'alcool hexylique. Il bout à 137° sous la pression de 756 millimètres. Lorsqu'on chauffe pendant longtemps, de 165 à 270°, de l'hexylène avec une solution d'acide iodhydrique bouillant à 126°, il se forme un liquide plus dense que l'eau, bouillant à 165° et identique avec l'iodure d'hexyle obtenu par réduction de la mannite. L'acide bromhydrique, d'une densité de 1,87, paraît se combiner très-lentement avec l'hexylène.

Alcool hexylique. — On a obtenu cet alcool par deux procédés différents : 1° en traitant l'iodure d'hexyle par l'oxyde d'argent et l'eau, et 2° en traitant l'hexylène par de l'acide sulfurique d'une concentration moyenne. L'alcool caproïque de M. Faget bout de 148 à 154°. Celui que MM. Pelouze et Cahours ont obtenu avec l'hydrure d'hexyle existant dans le pétrole américain bout à 150°, tandis que celui que nous venons de décrire bout à 137°. Ce dernier possède une odeur aromatique agréable. Il dissout le sodium avec dégagement d'hydrogène. Le brome agit sur lui avec énergie.

L'acide sulfurique concentré le dissout d'abord à froid; mais du jour au lendemain il se sépare un liquide oléagineux épais qui présente la composition d'un carbure C^6H^{12} et qui est probablement du parahexylène.

Si l'on remplace, dans cette expérience, l'acide sulfurique concentré par l'acide étendu d'un tiers de son volume d'eau, et qu'on étend d'eau immédiatement après avoir mêlé les deux liquides, il se sépare une certaine quantité d'alcool, et l'on obtient un liquide acide qui, neutralisé par la baryte, donne un sel de baryte soluble.

Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique donnent avec l'alcool hexylique une liqueur douce d'une odeur aromatique agréable mais pénétrante.

D'après ce qui précède on voit que l'iodure d'hexyle se distingue par ce caractère, que dans toutes ses décompositions il se produit deux réactions parallèles: les unes donnent de l'hexylène, les autres ressemblent à celles que donnent les autres iodures alcooliques (1).

(1) Il est évident, d'après les expériences des auteurs, que les corps désignés par MM. Erlenmeyer et Wanklyn sous les noms d'*iodure d'hexyle* et d'*alcool*

Recherches sur l'orcine, par M. V. DE LUYNES (1).

L'orcine se prépare avec facilité en décomposant l'acide érythrique par la chaux, sous pression, à 150°; la dépense est très-faible et la production de l'orcine est très-abondante.

L'orcine est neutre aux réactifs colorés, mais elle se comporte, dans certains cas, comme un acide : ainsi quand on projette du carbonate de soude desséché dans de l'orcine fondue, il se dégage de l'acide carbonique. Elle précipite la silice des dissolutions de silicates alcalins.

Elle précipite aussi les solutions de certaines bases organiques. Une solution aqueuse et concentrée d'orcine versée dans une solution de sulfate de quinine ou de cinchonine en précipite une huile qui se solidifie dans l'air sec; cette matière renferme de l'orcine et de la quinine.

Traité par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, l'orcine se convertit en orcine trichlorée pure $C^{14}H^5Cl^3O^4$: l'acide phénique donne l'acide trichlorophénique dans ces conditions. L'acide phénique et l'orcine se comportent donc d'une manière analogue dans cette réaction.

Projetée dans de l'acide nitrique fumant et refroidi, l'orcine se dissout sans dégagement de vapeurs nitreuses : l'eau précipite de la solution une matière rouge soluble dans les alcalis.

Si l'on place l'orcine sous une cloche, à côté d'un vase contenant de l'acide nitrique à 40°, la matière brunit, puis se colore en rouge; la transformation des cristaux est complète au bout de quelques jours. Cette matière colorante est différente de l'orcéine; elle teint sans mor-

hexylique sont, comme je l'ai présumé (*), les homologues des corps que j'ai désignés sous les noms d'*iodhydrate d'umylène* et d'*hydrate d'amylène*. Ces derniers noms expriment mieux que ceux qui ont été choisis par ces auteurs, ce que cette classe de corps offre de particulier dans leurs réactions. L'isomérisie entre ces corps et les alcools proprement dits est si grossière, pour ainsi dire, qu'il paraît peu convenable d'appliquer les mêmes noms aux uns et aux autres. Il est d'autant plus nécessaire de les distinguer dans la nomenclature que l'isomérisie dont il s'agit n'est pas la seule, peut-être, qu'on observe dans les alcools. L'alcool propylique de M. Friedel diffère de l'alcool propylique normal, et il n'est point démontré que l'alcool propylique de M. Berthelot soit identique avec l'alcool de fermentation. Il s'agit ici d'isomérisies plus fines en quelque sorte, et provisoirement, tant que les questions relatives à ces derniers alcools ne seront pas résolues, on pourrait se dispenser de créer de nouveaux mots. Mais il n'en est pas ainsi de l'isomérisie que j'ai signalée le premier entre les alcools proprement dits et les hydrates des carbures d'hydrogène C_nH^{2n} . A. W.

(1) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 161. Juillet 1863.

(*) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVI, p. 715.

dant la laine et la soie en rouge; l'ammoniaque la rend violette d'une manière passagère, les alcalis fixes d'une manière permanente; les acides ramènent au rouge cette teinte violette.

Recherches sur quelques laurates, par M. OUDEMANS jeune (1).

Les laurates neutres de potasse et de soude se préparent en chauffant dans l'eau l'acide laurique avec un grand excès de carbonate alcalin, évaporant à sec, séchant à 120° et reprenant à chaud par l'alcool absolu. Par le refroidissement de la liqueur filtrée on obtient le sel neutre à l'état de savon. Il ne reste qu'à exprimer dans un linge pour l'avoir pur. Les laurates terreux et alcalino-terreux s'obtiennent en général par précipitation; quelques-uns se préparent en ajoutant une solution de l'acétate correspondant à de l'acide laurique dissous dans de l'alcool. Si la solution est assez étendue pour qu'il ne se forme pas immédiatement un précipité, le sel cristallise par le refroidissement; il en est ainsi pour le laurate de magnésie.

Il existe des laurates acides $C^{24}H^{23}MO^4 + C^{24}H^{24}O^4$, mais l'auteur n'a pu obtenir que les bilaurates de potasse et de soude et d'ammoniaque. Lorsqu'on cherche à précipiter ceux-ci par la solution d'un sel neutre, il se précipite toujours un laurate neutre.

Le bilaurate de potasse s'obtient en dissolvant dans le laurate neutre 1 équivalent d'acide laurique; par le refroidissement et l'addition d'alcool le sel acide se dépose sous forme d'une masse cristalline blanche.

Le bilaurate d'ammoniaque s'obtient plus facilement en ajoutant un excès d'ammoniaque à de l'acide laurique dissous dans de l'alcool et faisant bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales.

Les laurates sont en général peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, incristallisables, sauf ceux de chaux, de baryte, de strontiane et de magnésie. Ils sont fusibles, mais à une température qui varie avec la nature de la base. Celui de magnésie fond déjà à 75°; d'autres ne fondent que vers 120 ou 130°, mais se ramollissent avant 100°.

Outre les laurates alcalins et alcalino-terreux l'auteur a étudié ceux de manganèse, de zinc, de nickel, de cobalt, de cuivre, de plomb et d'argent, pour lesquels nous renverrons au mémoire original.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 206. 1863. N° 12.

**Sur les dérivés bromés de l'acide stéarique et sur un isomère des
acides oléique et élaidique dérivé de l'acide stéarique,**

par M. OUDEMANS jeune (1).

On sait que certains acides bromés $C^aH^{a-1}BrO^4$, traités par une base puissante, donnent naissance à un acide de la forme $C^aH^aO^6$; c'est ainsi que MM. Perkin et Duppa ont transformé l'acide acétique en acide glycolique $C^4H^4O^6$, que MM. Friedel et Machuca ont obtenu de l'acide lactique en partant de l'acide propionique, et un acide $C^8H^8O^6$ dérivé de l'acide butyrique. L'auteur a pensé que l'acide stéarique pourrait donner lieu à une transformation analogue; néanmoins elle n'a pas été absolument la même, car au lieu d'obtenir l'acide $C^{36}H^{36}O^6$, il a obtenu un isomère de l'acide oléique $C^{36}H^{34}O^4$.

Acides bromostéarique et dibromostéarique. Lorsque l'on chauffe à 130-140°, dans un tube scellé, un mélange d'acide stéarique, de brome et d'eau, le brome disparaît peu à peu et il se forme au-dessus de l'eau une masse oléagineuse qui se prend en cristaux par le refroidissement; il y a dégagement d'acide bromhydrique. On reprend la masse lavée à l'eau par de l'alcool à 80° et l'on obtient des cristaux d'acide stéarique non altéré. Ceci arrive toujours lorsque l'on a fait le mélange dans les proportions nécessaires pour obtenir l'acide monobromostéarique, et même en présence d'un excès de brome, à cause de la formation constante d'acide dibromostéarique. Pour séparer ces deux acides on les traite, en solution alcoolique étendue d'eau, par du carbonate de soude en excès. Le bromostéarate de soude se dépose le premier à l'état cristallin, tandis que le dibromostéarate reste en dissolution et s'obtient, par l'évaporation, à l'état d'une masse hygroscopique, amorphe et résineuse. L'acide monobromostéarique, séparé de son sel de soude par l'acide sulfurique, est une masse à peu près amorphe, jaune, de consistance butyreuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et fusible à 41°. Sa densité à 20° est 1,0653. Ses sels alcalins se distinguent des stéarates par une plus grande tendance à cristalliser.

Transformation de l'acide bromostéarique en acide $C^{36}H^{34}O^4$. Cette transformation a été essayée en employant les alcalis et l'oxyde d'argent. Le premier moyen n'a pas donné de bons résultats. Par l'ébullition du bromostéarate d'argent avec de l'eau, il se sépare peu à peu une masse oléagineuse mélangée de bromure d'argent, qu'on sépare facilement par dissolution dans l'alcool. La solution alcoolique étendue

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 193. 1863, N° 12.

d'eau se recouvre par l'évaporation d'un liquide jaune clair qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe. Ce produit peut être soumis à la distillation; la portion qui passe en premier n'est pas bromée. La portion moyenne, soumise à l'analyse, a offert une composition qui s'accorde avec la formule $C^{36}H^{34}O^4$: c'est donc un isomère des acides oléique et élaïdique.

Cet acide possède une faible odeur qu'il conserve lorsqu'on le saponifie. Les savons ainsi obtenus, soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool, se décomposent en mettant de nouveau l'acide en liberté.

Les portions distillant après cet acide sont bromées et contiennent un acide qui a pour composition $C^{36}H^{33}BrO^4$. Il provient de la transformation qu'a subie l'acide bibromostéarique, qui est toujours mélangé en petite quantité à l'acide monobromostéarique.

Sur les acides gras volatils contenus dans le beurre de coco,
par M. OUDEMANS jeune (1).

L'auteur a fait voir précédemment que le beurre de coco est composé en grande partie d'acide laurique avec une petite quantité d'acide myristique et d'acide palmitique. Il s'est aussi occupé de rechercher les acides volatils accompagnant l'acide laurique, et a trouvé, d'accord en cela avec M. Gœrgey, que ces acides sont l'acide caprylique (environ $3\frac{1}{3}\%$), l'acide caprique (environ $2\frac{2}{3}\%$) et l'acide caproïque (environ $1\frac{1}{5}\%$).

Sur les acides gras contenus dans le beurre dit Shea-Butter,
par LE MÊME (2).

Le beurre dit Shea-Butter (beurre de Shea) est une graisse extraite des fruits du *Bassia-Parkii*. Il est employé comme aliment dans l'Afrique occidentale. Cette graisse a déjà été examinée par MM. Thomson et Wood, qui y avaient trouvé de l'acide margarique. L'auteur a repris cette étude et a trouvé dans cette graisse 29,70 % d'acide oléique et 70,30 % d'acide stéarique presque pur. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par MM. Thomson et Wood, qui ont indiqué 61° pour le point de fusion de l'acide solide, tandis que l'auteur a trouvé 69°. Il fait remarquer que les analyses de ces chimistes s'accordent mieux avec la composition de l'acide stéarique qu'avec celle de l'acide margarique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 201. 1863. N° 12.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 215. 1863. N° 12.

Sur les acides gras contenus dans l'huile de pavots,
par **LE MÊME** (1).

L'auteur a déjà signalé précédemment dans cette huile l'existence d'un acide liquide identique avec l'acide linoléique $C^{32}H^{28}O^4$. Il s'est occupé dans ce travail de la recherche des acides gras solides, et il y a trouvé les acides stéarique et palmitique; il n'a pu y constater la présence ni de l'acide myristique, ni celle de l'acide laurique.

Action du brome sur l'acide cinnamique, par **M. Ad. SCHMITT** (2).

L'acide cinnamique, à la température ordinaire, absorbe 2 équivalents de brome et fournit un acide cristallisable $C^{18}H^{10}Br^2O^4$. L'amalgame de sodium enlève facilement le brome à cet acide, en le remplaçant par de l'hydrogène; on obtient ainsi un acide $C^{18}H^{10}O^4$. L'auteur continue l'étude de ces corps.

Recherches sur les diamines isomères, par **M. A. W. HOFMANN** (3).

L'auteur a montré que le dinitrobenzol $C^6H^4(AzO^2)^2$ (4) fournissait, avec les agents réducteurs puissants, la phénylène-diamine $C^6H^4(AzH^2)^2$ et un composé intermédiaire, la nitraniline $C^6H^4(AzO^2)(AzH^2)$.

La nitraniline peut être convertie directement en phénylène-diamine.

M. Arppe a découvert un isomère de la nitraniline qui s'obtient par l'action de l'acide nitrique fumant sur certaines phénylamides, telles que la phénylacétamide ou la phénylsuccinamide, et par un traitement subséquent du composé nitré avec de la potasse.

Ce corps, connu sous le nom de *béta-nitraline*, est facilement réduit par un mélange de fer et d'acide acétique, et fournit une substance qui offre la même composition que la phénylène-diamine $C^6H^4Az^2$, mais qui n'est cependant pas identique avec cette dernière. M. Hofmann propose de distinguer ces deux bases diatomiques par les noms d'*alpha*-et de *béta-phénylène-diamine*. La première ne cristallise qu'au bout d'un temps plus ou moins long, fond à 63°, bout à 287° et se sublime à une

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 218. 1863. N° 12.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 254. [Nouv. sér., t. L.] Mai 1863.

(3) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 992. Mai 1863.

(4) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

température inférieure à celle de son point de fusion ; la seconde cristallise immédiatement et avec la plus grande facilité, fond à 140°, bout à 267°.

L'auteur a examiné trois sels de la bêta-phénylène-diamine :

Hydrochlorate $C^6H^8Az^2, 2HCl$. Grandes prismes, très-solubles dans l'eau, moins dans l'alcool, presque insolubles dans l'acide chlorhydrique.

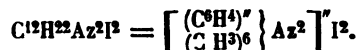
Hydrobromate $C^6H^8Az^2, 2HBr$. Mêmes caractères généraux ; les cristaux se colorent en rouge au contact de l'air.

Sel de platine $C^6H^8Az^2, 2HCl, 2PtCl^2$. Lames jaunes, très-solubles dans l'eau.

Le sulfate et le nitrate sont moins solubles que le chlorhydrate ; ils cristallisent bien.

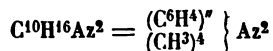
La bêta-phénylène-diamine et ses sels prennent de belles couleurs violettes et bleues sous l'influence des agents oxydants.

Ces deux bases, traitées à trois reprises différentes et alternativement par de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent, donnent un iodure dont la formule est :

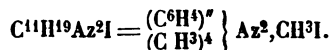


Le composé préparé avec l'une ou l'autre base cristallise en paillettes très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool. L'auteur n'a constaté qu'une seule différence entre eux : le composé préparé avec la bêta-phénylène-diamine est moins soluble que le dérivé de l'autre base.

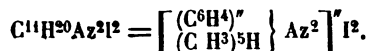
Le composé méthylique intermédiaire



a été obtenu avec la bêta-phénylène-diamine. Traité par l'iodure de méthyle, il fournit d'abord un iodure monoatomique très-peu soluble :



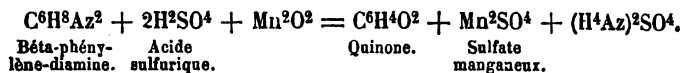
Cet iodure, soumis à l'action de l'acide iodhydrique, produit le di-iodure d'un diammonium phénylène-pentaméthylrique



Les deux phénylènes-diamines présentent donc le même degré de substitution.

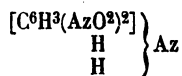
Elles se distinguent par le caractère suivant : quand on mêle une

solution de b β -phénylène-diamine dans l'acide sulfurique avec du peroxyde de manganèse et qu'on chauffe, il distille du quinone; la réaction est très-saillante avec quelques milligrammes de cette diamine.

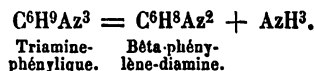


L' α -phénylène-diamine dégage dans les mêmes circonstances une faible odeur de quinone, mais n'en fournit pas trace.

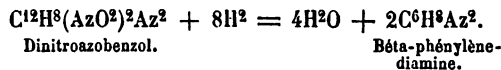
Quand on traite la dinitraniline



par les agents réducteurs, on obtient, non pas la triamine-phénique (1), mais de la b β -phénylène-diamine et de l'ammoniaque,



Le dinitroazobenzol, soumis à l'action des agents réducteurs puissants, donne encore la b β -phénylène-diamine



Cette base est le produit final de la réaction; sa formation est précédée par celle d'une autre base, la diphénine; ce qui tendrait à montrer que la formule de ce dernier corps serait $\text{C}^6\text{H}^6\text{Az}^2$ au lieu de $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^4$ (Laurent et Gerhardt).

On aurait alors entre la diphénine et la b β -phénylène-diamine une relation analogue à celle qui existe entre le quinone et l'hydroquinone.



L'auteur a vainement essayé de transformer le quinone en diphénine ou en b β -phénylène-diamine.

(1) Cette triamine, ou plutôt l'iodure correspondant, a été obtenue par M. Lautermann par réduction de l'acide picrique au moyen de l'acide iodhydrique. (*Bulletin*, t. v, p. 374.)

Sur les composés de l'opium. par M. TH. ANDERSON (1).

Dans un travail d'ensemble sur ces composés, présenté par l'auteur à la Société chimique de Londres, il a fait connaître quelques résultats nouveaux.

Lorsque l'on ajoute de l'ammoniaque aux eaux-mères de la préparation de la morphine, par la méthode de Robertson et Gregory, on obtient un précipité sale, formé de narcotine, de papavérine, de thébaïne, d'un peu de codéine et d'une substance résineuse. Ce précipité, d'abord grenu, devient peu à peu très-compacte; lorsqu'on le reprend par de l'alcool bouillant et qu'on laisse refroidir, on obtient d'abord des cristaux de narcotine; par la concentration de la solution on en obtient une seconde cristallisation. Les eaux-mères fournissent la thébaïne et la papavérine. Pour les isoler, on ajoute de l'eau et de l'acide acétique, on sépare la résine par filtration, puis on ajoute du sous-acétate de plomb jusqu'à réaction alcaline; il se forme ainsi un précipité qui contient la papavérine, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool; la liqueur filtrée renferme encore la thébaïne, qu'on retire en précipitant le plomb par de l'acide sulfurique, puis ajoutant de l'ammoniaque à la liqueur filtrée, il ne reste plus qu'à faire cristalliser dans de l'alcool. Enfin, les eaux-mères contiennent encore de la narcéine et de la méconine. La première cristallise lorsqu'on concentre la liqueur; on obtient la seconde en agitant le résidu avec de l'éther qui dissout la méconine.

Codéine. D'après Robiquet, le chlorhydrate de codéine forme un sel double avec le sel ammoniac; M. Anderson constate, au contraire, qu'il cristallise seul dans un mélange des deux sels. Quant à l'homologie de la codéine avec la morphine, l'auteur ne la trouve pas suffisamment établie, quoiqu'elle paraisse ressortir de la composition de ces bases.

Papavérine. Cet alcaloïde retient beaucoup d'ammoniaque lorsqu'on la précipite par cette base.

Narcéine. Des alcaloïdes de l'opium c'est le plus soluble dans l'eau bouillante; par le refroidissement d'une solution concentrée, on obtient une bouillie épaisse d'aiguilles de narcéine. L'auteur a obtenu quelques produits remarquables de substitution de la narcéine, qu'il fera connaître ultérieurement.

Les formules attribuées par MM. Woehler, Blyth et par l'auteur, à la

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. xv, p. 446. — *Journal für praktische Chemie*, t. lxxxix, p. 79. 1863. No 10.

narcotine et la cotarnine, sont $C^{46}H^{25}AzO^{14}$ et $C^{26}H^{13}AzO^6$. MM. Matthiessen et Foster admettent les formules $C^{44}H^{23}AzO^{14}$ et $C^{24}H^{13}AzO^6$. En adoptant les premières formules, le dédoublement de la narcotine en méconine et cotarnine a lieu par suite d'une oxydation; en admettant les secondes, on a un dédoublement pur et simple



La dernière hypothèse paraît se confirmer par une expérience de l'auteur. En chauffant à 138° de la narcotine avec un peu d'acide sulfurique, on obtient les sulfates de méconine et de cotarnine; seulement il se produit, en outre, une substance brune, non étudiée.

La narcotine, la cotarnine, l'acide opianique et l'acide hémipinique, donnent très-facilement, en se décomposant, des combinaisons méthyliées (1); ainsi, la narcotine, traitée par l'acide iodhydrique, fournit de l'iodure de méthyle. La cotarnine et ses dérivés, notamment l'acide apophyllénique, traités par la potasse, donnent de la méthylamine. L'auteur pense que l'acide apophyllénique est un acide méthylamidé, $C^{14}H^2(C^3H^5Az)O^8$ provenant d'un acide inconnu $C^{14}H^{40}O^{10}$.

L'auteur n'admet pas l'existence de plusieurs narcotines que M. Wertheim a nommées éthyl-, méthyl- et propyl-narcotine.

Il n'a pas pu obtenir l'opianine de M. Hinterberger, et il pense qu'elle n'existe que dans certaines variétés d'opium; il en est de même de la pseudomorphine et de la porphyroxine.

Sur l'acide acétique et les acides gras volatils de la fermentation alcoolique, par M. A. BÉCHAMP (1).

Du sucre très-pur, dissous dans de l'eau bouillante, soumis à la fermentation dans des appareils purgés d'air par un courant d'acide carbonique, a donné une liqueur qu'on a soumise à la distillation. Le produit distillé a été saturé par le carbonate de soude, puis distillé avec de l'acide sulfurique. La liqueur qui passe est très-acide et possède l'odeur franche de l'acide acétique mêlée à l'odeur des acides gras supérieurs.

On a de nouveau saturé cet acide par du carbonate de soude et on a fait cristalliser: 49 kilogrammes de sucre ont fourni 65 grammes de ce sel renfermant des acides volatils.

(1) Matthiessen et Foster, *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 282.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 969, 1086, 1231.

Ces cristaux, décomposés à froid par l'acide sulfurique, donnent une liqueur aqueuse qui renferme, outre l'acide acétique qui constitue la majeure partie du produit, de petites quantités d'acides odorants et une huile surnageant dans ce liquide. On a obtenu environ 2 centimètres cubes de cette huile, qui possède l'odeur des acides homologues supérieurs de l'acide acétique.

Il se produit donc de l'acide acétique en quantité notable dans la fermentation alcoolique, comme l'avait constaté Lavoisier, et l'auteur regarde cet acide comme un terme constant et nécessaire de cette fermentation.

Note sur la présence de l'acide acétique dans les produits de la fermentation alcoolique, par M. L. PASTEUR (1).

M. Pasteur reconnaît que les liquides sucrés qui ont éprouvé la fermentation alcoolique donnent, lorsqu'ils sont soumis à la distillation, un alcool très-légèrement acide, mais il pense, sans pouvoir l'affirmer positivement, que ces acides proviennent non du sucre, mais de l'altération de la levûre.

Il présume que l'acide acétique obtenu par Lavoisier était formé accidentellement, pour plus des 9/10^e peut-être, soit par l'action de l'air, soit par des levûres spéciales.

Dans une fermentation normale il ne se produit jamais que des traces d'acides volatils. Au contraire, l'acide acétique accidentel, provenant de levûres spéciales, est toujours en assez grande quantité pour que sa présence soit accusée facilement par son odeur pendant l'évaporation rapide de la liqueur alcoolique. M. Pasteur fait remarquer qu'il n'est plus possible aujourd'hui de ne pas tenir compte, dans les recherches sur la fermentation alcoolique, des nombreuses levûres filiformes qui accompagnent très-souvent la levûre de bière.

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 989, 1109.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX

SÉANCE DU 27 NOVEMBRE 1863.

Présidence de M. Félix Le Blanc.

M. TERREIL communique une série d'expériences sur la non-conductibilité du papier pour la chaleur.

M. DEBRAY fait connaître un phosphate de chrome très-bien cristallisé et renfermant douze équivalents d'eau.

A cette occasion, M. LAVEINE rappelle les travaux de M. Rammelsberg sur les phosphates de chrome.

M. DEHÉRAIN lit le rapport de la Commission de révision du règlement. Le nombre des membres présents étant insuffisant, ce rapport sera discuté dans la prochaine séance.

M. FRIEDEL rend compte d'un travail de M. Michaelson sur la composition des amphiboles.

M. FRIEDEL ajoute quelques faits à ceux annoncés précédemment sur la décomposition des éthers.

M. FORDOS présente des échantillons de bouleau coloré en vert. Il fait remarquer que ce bois contient dans l'intérieur la même substance colorante que celle trouvée dans le chêne.

La Société a reçu :

Une note imprimée en italien sur la production de l'urée dans la décomposition spontanée de l'acide cyanhydrique aqueux, par M. Giovanni Campani;

Recherches chimiques sur la végétation (2^e mémoire), par M. Cornwinder;

Études pour servir à l'histoire de la chimie. La découverte du chlore, par M. P. P. Dehérain;

Recherches sur le plâtrage des terres arables, par M. P. Dehérain.

SÉANCE DU 11 DÉCEMBRE 1863.

Présidence de M. H. Sainte-Claire Deville.

Sont nommés membres résidents : MM. MANIER, WINTREBER, BOURGOIN, FISCHER (Jean-Pierre).

MM. BECKERS, à Toulczin (Russie); BELHOMMET, à Landernau; E. RIELER, à Nyon (Suisse); GIOVANNI CAMPANI, à Sienne (Toscane), sont nommés membres non résidents.

M. H. DEVILLE communique le résultat d'expériences entreprises avec M. Troost, démontrant la porosité de l'acier fondu, qui se laisse traverser par l'hydrogène à une température élevée.

Il cite plusieurs exemples remarquables de corps chauffés qui absorbent des gaz et les laissent dégager par le refroidissement.

M. BOUIS indique des phénomènes du même genre confirmant les résultats obtenus par MM. Deville et Troost.

M. FRIEDEL communique un travail de M. de Luynes sur la réduction de l'érythrite par l'acide iodhydrique.

Sur la demande de M. le Président, M. DEHÉRAIN donne lecture du rapport de la commission de révision. A l'unanimité, la commission est d'avis de rendre les secrétaires rééligibles, et propose de modifier ainsi l'article 9 du règlement : *A l'exception des secrétaires et vice-secrétaires, du trésorier et de l'archiviste, aucun autre membre du bureau n'est immédiatement rééligible dans les mêmes fonctions.*

L'article, ainsi modifié, est adopté à l'unanimité.

M. GRIMAUD signale la production de l'acide phtalique dans la distillation sèche des acides sulfonaphtalique et disulfonaphtalique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action de l'acide nitrique sur le camphre; identité du nouvel acide de M. Blumenau avec l'acide camphorique anhydre,
par M. Ferdinand MONOYER (1).

En 1848, M. Blumenau (2), voulant préparer l'acide camphorique hydraté, suivant le procédé ordinaire, poussa l'évaporation du résidu jusqu'à l'expulsion totale de l'acide nitrique; il obtint ainsi une masse

(1) Le travail qui fait l'objet de la présente note a déjà été adressé à la Société chimique le 9 janvier 1863. Je rappellerai également qu'au mois de septembre 1862 j'ai eu l'honneur de faire hommage à la Société de deux exemplaires d'un ouvrage intitulé : *Des Fermentations*, par Ferdin. Monoyer, docteur en médecine, licencié en sciences physiques, etc., in-4° de 160 pages, Strasbourg, 1862. (*L'auteur.*) La Société n'a reçu ni la note, ni l'ouvrage aux époques indiquées par M. Monoyer.
J. B.

(2) Blumenau, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 419.

visqueuse, qui, additionnée d'eau, laissa déposer, par le refroidissement, des grains cristallins; ayant isolé ces grains et les ayant simplement lavés à l'eau bouillante, M. Blumenau leur reconnut des propriétés différentes de celles de l'acide camphorique ordinaire, d'où il conclut à la découverte d'un nouvel acide.

Au mois d'août 1857, opérant dans les mêmes conditions que le chimiste allemand, j'obtins ces mêmes grains cristallins. Convaincu qu'un simple lavage à l'eau bouillante était insuffisant pour les débarrasser de toute matière étrangère, j'eus recours au traitement par le carbonate de soude à chaud, jusqu'à ce que toute effervescence eût cessé et que le papier de tournesol accusât une réaction franchement alcaline; les grains cristallins restèrent inattaqués; ils furent isolés par la filtration et lavés à l'eau bouillante; traités ensuite par l'alcool bouillant, ils y entrèrent très-facilement en solution et se déposèrent, par le refroidissement de la liqueur, en magnifiques aiguilles prismatiques, translucides, d'un reflet nacré et d'une longueur considérable. Des cristallisations répétées dans l'alcool achevèrent de purifier le produit, et je lui reconnus alors les propriétés suivantes :

Il est à peu près insoluble dans l'eau froide, extrêmement peu soluble dans l'eau bouillante, qui, par le refroidissement, abandonne la presque totalité de la portion dissoute, sous forme de petites rognures de corne. Il est assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et s'en sépare, lorsque la liqueur est refroidie, sous forme de belles aiguilles, ainsi que nous l'avons dit. L'éther le dissout avec une grande facilité. Il est inodore, insipide, dans les premiers instants du moins, sans action sur le papier de tournesol, quel que soit le véhicule dans lequel il est dissous.

Il fond vers 225° et commence déjà à se volatiliser avant cette température; mais il n'entre en ébullition qu'au-delà de 300°.

Une ébullition continue de 2 à 3 heures dans une grande quantité d'eau le transforme en un produit beaucoup plus soluble, à goût et à réaction acides, ne précipitant d'ailleurs le nitrate d'argent et le perchlorure de fer qu'après avoir été préalablement neutralisé par une base.

Le sel d'argent ainsi obtenu est volumineux, blanc, altérable à la lumière, qui le noircit, très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, tout à fait insoluble dans l'alcool; le sel de fer a beaucoup de ressemblance avec le benzoate de la même base. Si l'ébullition a lieu en présence de potasse ou de soude, la transformation du produit primitif est considérablement accélérée.

Les caractères précédents sont ceux qu'on attribue à l'acide camphorique anhydre (1); l'analyse élémentaire semble justifier ce rapprochement; nous avons en effet trouvé :

Moyenne de 4 analyses.		Calcul, $C^{10}H^{14}O^6$
Carbone	65,00	65,93
Hydrogène	7,81	7,69
Oxygène	27,19	26,38

Il est donc permis, je crois, de regarder le *nouvel acide* décrit par M. Blumenau comme identique avec l'acide camphorique anhydre. On se rendra facilement compte du mode de production de l'acide camphorique anhydre dans les circonstances indiquées, en songeant à la température élevée à laquelle a été soumis le produit de l'action de l'acide nitrique sur le camphre, dans le but de chasser tout l'acide nitrique, température qui a dû simplement déshydrater l'acide camphorique hydraté, attendu que ce dernier est, on le sait, inattaquable par l'acide nitrique même concentré.

Dans son mémoire, M. Blumenau signale aussi la production concomitante d'un acide visqueux, incristallisable, qui reste dans les eaux-mères; cette matière visqueuse ne paraît pas non plus constituer un acide particulier, ni même une modification *résineuse* de l'acide camphorique ordinaire, ainsi que le suppose Gerhardt (*Traité de Chimie organique*, t. III, p. 701, note 1); je ne l'ai, en effet, rencontrée que dans les cas où tout l'acide nitrique n'avait pas été expulsé, tandis qu'en poussant l'évaporation du produit jusqu'à cessation complète de vapeurs nitreuses, j'ai toujours obtenu une substance qui, par le refroidissement, s'est solidifiée en une masse dure et compacte, composée d'acide camphorique hydraté et d'acide anhydre; jamais il n'y a eu trace de matière visqueuse. Je suis donc porté à rattacher l'existence de cette dernière matière à la présence d'un reste d'acide nitrique qui, à l'état de concentration où il se trouve, empêche la solidification de l'acide camphorique; c'est un fait connu que l'acide nitrique concentré dissout l'acide camphorique ordinaire.

(1) Si les propriétés trouvées par nous ne s'accordent pas entièrement avec celles que donne M. Blumenau, cela tient à ce que ce chimiste a opéré sur un produit évidemment impur, renfermant encore de l'acide nitrique et de l'acide camphorique hydraté; on s'en assurera facilement par la lecture de son mémoire. Je ferai remarquer, en outre, que Gerhardt indique pour les points de fusion et d'ébullition de l'acide camphorique anhydre des nombres un peu inférieurs aux miens; mais, sans accorder à ces derniers une exactitude absolue, je les crois plus approchés de la réalité, car je les ai vérifiés par comparaison avec de l'acide camphorique anhydre obtenu directement.

Des faits qui précèdent nous nous croyons en droit de conclure que l'action de l'acide nitrique sur le camphre, dans les conditions de température compatibles avec le degré de volatilité de ces corps à la pression ordinaire de l'atmosphère, se borne à la formation d'un seul et même produit, l'acide camphorique, qui peut passer à l'état anhydre, ou rester hydraté, suivant qu'on le chauffe plus ou moins fortement.

Les considérations dans lesquelles je viens d'entrer permettent d'abrégier la préparation de l'acide camphorique, et voici dès lors comment il convient de procéder :

On fait bouillir, comme à l'ordinaire, dans une cornue tubulée munie de son récipient, le camphre avec 10 fois son poids d'acide nitrique concentré; il est bon de mettre quelques rognures de platine dans la cornue, afin d'éviter les soubresauts et de pouvoir ainsi chauffer à feu nu et vivement; après avoir cohobé à plusieurs reprises ce qui passe à la distillation, en ajoutant de temps en temps de nouvel acide nitrique, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus à la surface du liquide de couche huileuse constituée par une solution de camphre dans l'acide nitrique, on verse le tout dans une capsule de porcelaine; on laisse refroidir; l'acide camphorique cristallise; on décante l'acide nitrique, puis on chauffe à feu nu l'acide camphorique jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses cessent de se montrer pour faire place à des vapeurs blanches d'une odeur vive et aromatique, ne rappelant, en aucune façon, ni l'odeur de l'acide hypoazotique ni celle du camphre; ces vapeurs blanches indiquent une distillation de l'acide camphorique.

A ce moment-là, on s'est débarrassé du même coup et de l'acide nitrique et du camphre non attaqué, sans avoir eu besoin, pour éliminer ce dernier, d'un traitement par le carbonate de potasse, ainsi que le recommandent les traités de chimie. Il ne reste plus alors, dans la capsule, qu'un mélange d'acide camphorique hydraté et d'acide anhydre, ce dernier toujours en faible proportion, car il se volatilise à mesure qu'il prend naissance; il serait donc inutile et même imprudent de pousser plus loin l'action de la chaleur, sous peine de perdre de l'acide camphorique.

Parvenu à ce point, on agira différemment suivant le but qu'on se propose. Veut-on transformer tout le produit soit en acide hydraté, soit en acide anhydre? on emploiera les procédés connus : ébullition avec l'eau dans le premier cas, distillation dans le second. Veut-on simplement séparer les deux acides, et il sera même préférable de commencer toujours par là? leur différence de solubilité dans l'alcool offre un moyen rapide de séparation.

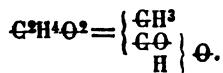
A cet effet, on traite le mélange par l'alcool bouillant, en quantité suffisante, pour dissoudre facilement le tout; on abandonne la liqueur au refroidissement, en y ajoutant au besoin un peu d'eau; dans ces conditions, si les proportions des dissolvants sont convenables, tout l'acide anhydre cristallisera, car il est excessivement peu soluble à froid dans l'alcool moyennement concentré, tandis que l'acide hydraté restera dans les eaux-mères, d'où on pourra le retirer, en chassant la plus grande partie de l'alcool.

**Sur quelques composés organiques simples,
par M. A. BOUTLEROW.**

Les vues théoriques émises dans mes mémoires « sur la constitution chimique des corps et sur l'affinité des molécules polyatomiques » m'ont fait penser que des doubles décompositions, dans lesquelles les atomes de carbone sont amenés à réagir mutuellement d'une manière immédiate, présentent un moyen d'effectuer des synthèses véritables. Dans ce qui suit on va voir que ces prévisions étaient fondées jusqu'à un certain point. En même temps j'ai fait remarquer que des expériences semblables devraient être tentées surtout avec des substances organiques oxygénées ne contenant qu'un atome de carbone dans leur molécule.

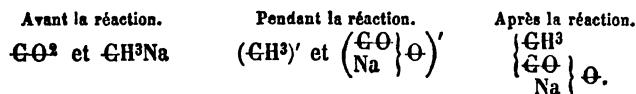
J'espérais que l'action de composés organométalliques et peut-être aussi celle de combinaisons métalliques d'hydrocarbures C^mH^{2m-2} sur les produits chlorés, bromés, etc. de la substitution dite métaleptique, pourrait servir à réaliser ce genre de synthèse. J'ai commencé, en effet, à étudier l'action du zinc-méthyle sur les éthers méthyliques chlorés de M. Regnault; mais, étant forcé d'abandonner ce travail pour un certain temps, j'ai entrepris une série d'expériences avec les dérivés du chloroxyde de carbone.

L'acide acétique est généralement envisagé comme de l'acide formique méthylé, ou ce qui est la même chose, comme une combinaison de *carbonyle* avec le méthyle et le groupe $H\Theta$.

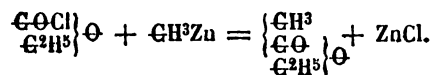
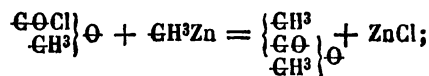


Les deux atomes de carbone sont donc ici combinés entre eux, et en même temps l'un d'eux est uni aux trois atomes d'hydrogène, l'autre à un atome d'oxygène et au résidu $H\Theta$. La formation de l'acide acétique dans la réaction de l'acide carbonique et du sodium-méthyle confirme

cette manière de voir. Cette formation pourtant, n'étant pas un cas de double décomposition, ne permet pas, pour ainsi dire, de poursuivre l'union du carbonyle et du méthyle; on est forcé d'admettre, au contraire, que les deux molécules saturées GH^3Na et $\text{C}\Theta^2$ subissent, en réagissant, des changements particuliers, où le sodium s'unit à l'oxygène de l'acide carbonique et la quatrième partie (1 unité) de l'affinité de chaque atome de carbone, devenue ainsi libre, sert à combiner ces atomes entre eux. Sans croire possible l'existence de groupes monatomiques à l'état séparé, on pourra exprimer cette réaction de la manière suivante :



J'ai donc pensé qu'il serait intéressant d'effectuer la synthèse de l'acide acétique par une double décomposition, en combinant le carbonyle et le méthyle tout formés, et l'on pouvait espérer que l'action du zinc-méthyle sur les éthers chlorocarboniques permettrait de réaliser cette synthèse.



Il paraissait probable, d'un autre côté, qu'en traitant les éthers chlorocarboniques par l'hydrogène naissant, on parviendrait à les transformer, comme l'a déjà supposé M. Kolbe (1), en éthers formiques correspondants. On aurait ainsi une nouvelle preuve de l'analogie de rôles que l'atome d'hydrogène joue dans l'acide formique et le méthyle dans l'acide acétique.

On trouvera plus bas la description des expériences exécutées sous ces points de vue.

Préparation du chloroxyde de carbone et des éthers chlorocarboniques. J'ai pensé d'abord que l'action du perchlorure d'antimoine sur l'oxyde de carbone serait le moyen le plus simple de préparer le gaz phosgène. Cependant, en faisant arriver l'oxyde de carbone desséché dans le perchlorure d'antimoine en ébullition, et puis dans l'alcool, on n'a obtenu

(1) Kolbe, *Lehrbuch der org. Chem.*, T. I, p. 584.

que quelques traces d'éther chlorocarbonique. Le chloroxyde de carbone ne paraît se former dans ces conditions que dans des proportions extrêmement faibles. On a donc été obligé de recourir à la combinaison directe du chlore et de l'oxyde, et l'on a procédé de la manière suivante :

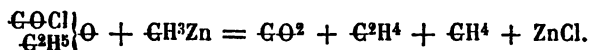
Un ballon de verre blanc, d'environ 30 litres de capacité, étant rempli de chlore sec, on le ferme hermétiquement avec un bouchon en caoutchouc, auquel on a adapté préalablement un robinet en verre. Un gazomètre est rempli en même temps d'oxyde de carbone, préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le ferrocyanure de potassium. En prenant exactement 9 parties d'acide pour 1 partie de ferrocyanure, en chauffant avec précaution et en éloignant le feu dès que la réaction se manifeste, on obtient un courant régulier et soutenu de gaz.

Prend-t-on, au contraire, une proportion plus faible d'acide, ou chauffe-t-on d'une manière trop vive, il arrive souvent que la réaction s'accomplit presque avec une espèce d'explosion. Les deux matières premières préparées, on met le ballon contenant du chlore dans un endroit bien éclairé; et l'on y fait arriver l'oxyde de carbone sous la pression d'une colonne d'eau de 4 à 5 pieds de hauteur. Ce dernier gaz, avant de se rendre dans le ballon, traverse un système d'appareils où il est complètement desséché. On a donc dans le ballon, lorsque son contenu est devenu tout à fait incolore, c'est-à-dire lorsque l'action est terminée, du chloroxyde de carbone mélangé avec une quantité d'oxyde de carbone correspondante à la pression employée. En poussant l'action plus loin, pour préparer les éthers chlorocarboniques de la manière prescrite par M. Dumas, on obtient à la fois, avec les 30 litres de gaz, environ 30 gr. d'éther éthylique pur.

En ce qui concerne les propriétés des éthers chlorocarboniques, je n'ai qu'à confirmer en général ce qu'en dit M. Dumas. Quoiqu'il m'ait été impossible d'obtenir le dérivé méthylique avec un point d'ébullition tout à fait constant, j'ai pu remarquer cependant qu'il bout environ à 73°. L'odeur de ce dernier éther est beaucoup plus forte que celle du dérivé éthylique.

Action des composés organo-métalliques et de quelques autres réactifs sur les éthers chlorocarboniques. Le zinc-méthyle réagit fortement sur l'éther chlorocarbonique éthylique. En ajoutant une petite proportion de ce dernier corps au zinc-méthyle, en chauffant légèrement jusqu'à ce que la réaction commence, en faisant arriver de temps en temps de nouvelles quantités de l'éther et en ayant soin d'éviter une élévation de température trop forte, on obtient une forte quantité de gaz, tandis

qu'il ne reste que du chlorure de zinc. Les produits principaux de cette réaction sont l'acide carbonique, l'éthylène et le gaz des marais.



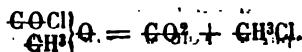
La présence des deux premiers corps était mise en évidence par l'action de l'eau de baryte et la formation de bromure d'éthylène. Lorsque l'acide carbonique et l'éthylène sont séparés, le résidu gazeux renferme, comme des analyses approximatives l'ont démontré, du gaz des marais et une certaine quantité d'un hydrocarbure plus condensé, peut-être du méthyle-éthyle.

On sait que les combinaisons méthyliques réagissent dans la plupart des cas d'une manière plus énergique que leurs homologues supérieurs; mais en admettant que l'action de l'éther chlorocarbonique méthylique sur le zinc méthyle donnât lieu à une décomposition analogue à celle qui est exprimée par l'équation donnée ci-dessus, on devrait obtenir du méthylène, et comme celui-ci n'existe probablement pas, on pouvait du moins espérer qu'avec le dérivé méthylique le sens de la réaction serait autre qu'avec l'éther chlorocarbonique éthylique: c'est ce que l'expérience est venue confirmer en partie.

Le zinc-méthyle et l'éther chlorocarbonique, chauffés ensemble ne réagissent pas sous la pression ordinaire, mais si l'on chauffe avec précaution le mélange de ces deux substances enfermé dans un long tube de verre fort, la réaction s'effectue promptement à une température inférieure à 100°. La quantité du liquide diminue considérablement et le tube contient beaucoup de gaz. Une partie notable de zinc-méthyle reste cependant intacte, même quand on emploie 4 mol. d'éther pour 1 mol. de zinc-méthyle. En traitant par l'eau le produit liquide de la réaction et en distillant, on obtient une petite quantité d'un produit huileux, dont la plus grande partie n'est autre chose que l'éther carbonique méthylique; chauffée avec de l'eau de baryte, cette huile donne beaucoup de carbonate barytique. En ce qui concerne la formation de l'acide acétique dans cette réaction, on n'a pas pu obtenir des résultats décisifs: traitée par l'alcali, l'huile n'a fourni que quelques traces de sel d'un acide volatil. Le gaz contenu dans le tube renferme de l'acide carbonique, des carbures d'hydrogène, dont une partie est absorbable par le brome, et une substance gazeuse brûlant avec une flamme verte. Cette dernière est sans aucun doute du chlorure de méthyle. En traitant par de la lessive caustique le brome qui a servi à absorber une partie du mélange gazeux, on obtient un peu d'une huile pesante bouillant environ à 130° et au-dessus. Cette huile possède l'odeur con-

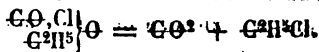
nue des bromures $C^2H^2Br^2$. On voit donc qu'une partie de l'éther chlorocarbonique méthylique se comporte avec le zinc méthyle comme son analogue le composé éthylique, mais au lieu de méthylène, et par sa condensation, il se forme de l'éthylène et ses homologues supérieurs. Cette formation présente une nouvelle preuve de la non-existence du méthylène.

La quantité considérable de produits gazeux se formant dans la réaction de l'éther chlorocarbonique méthylique et du zinc-méthyle, la présence d'une substance chlorée parmi ces produits et la décomposition incomplète du zinc-méthyle employé, m'ont conduit à présumer que l'éther chlorocarbonique peut se dédoubler, dans certaines conditions, d'après l'équation :



Enfermé dans un tube et chauffé au bain-marie, l'éther ne se décompose pas ; mais traité de la même manière en présence du chlorure de zinc anhydre, il subit bientôt, en effet, un dédoublement complet. Le tube contient de l'acide carbonique et un liquide incolore qui se transforme, dès que le tube est ouvert, en un gaz brûlant avec une flamme verte.

L'éther chlorocarbonique éthylique se dédouble aussi dans les mêmes conditions d'une manière analogue :



Supposant que la présence d'un oxyde pourrait peut-être diminuer l'action dédoublante du chlorure de zinc, on a essayé de faire réagir l'éther chlorocarbonique méthylique et le zinc-méthyle en présence de l'oxyde de zinc, ou bien de la magnésie calcinée. Ces essais n'ont pas fourni les résultats désirés, et la réaction a marché comme auparavant.

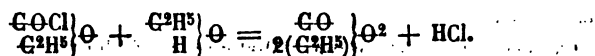
L'emploi du plomb-méthyle $(CH_3)^4Pb$ et de l'hydrargyrométhyle $(CH_3)^2Hg$ au lieu du zinc-méthyle n'a pas mieux réussi. La réaction est restée incomplète, même en chauffant les mélanges pendant quelques heures au-dessus de 200° , dans des tubes fermés à la lampe.

Les composés organo-méthyliques se sont transformés en partie en chlorures $(CH_3)^3PbCl$ et $(CH_3)HgCl$, mais en même temps il y a eu production de gaz, tandis que la plus grande partie des substances employées n'a pas subi de changement.

Dans le but d'étudier l'action de l'hydrogène naissant sur les

éthers chlorocarboniques, on a traité une portion du composé éthylique par l'eau et l'amalgame de sodium. On a dissous une autre portion de la même substance dans l'alcool faible, et on y a ajouté du zinc grenailé et un peu d'acide sulfurique. La décomposition a été bientôt complète dans l'un comme dans l'autre cas : avec le zinc il s'est formé de l'éther carbonique éthylique; avec l'amalgame de sodium on a obtenu les produits de décomposition de ce corps, savoir : du carbonate sodique, de l'alcool et du chlorure de sodium. Dans le dernier cas, on a pu découvrir aussi la formation de traces d'acide formique. La quantité de cet acide étant excessivement faible, et les métaux alcalins pouvant réduire l'acide carbonique en acide formique, on ne peut envisager la production de cette dernière substance comme une preuve de transformation de l'éther chlorocarbonique en éther formique par la voie de substitution de l'hydrogène au chlore.

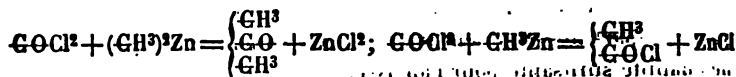
La facilité avec laquelle l'éther chlorocarbonique s'est transformé en éther carbonique dans les expériences qui viennent d'être décrites m'a fait penser que la même transformation peut s'effectuer par l'action de l'alcool seul.



En effet, la formation de l'éther carbonique dans un mélange d'éther chlorocarbonique et d'alcool a déjà lieu à la température ordinaire, tandis que l'acide chlorhydrique est mis en liberté. Cette réaction fournit un moyen simple de préparer les éthers carboniques méthylique et méthyléthylique.

Action du chloroxyde de carbone sur le zinc-méthyle. On voit que dans la plupart des expériences décrites ci-dessus le sens de la réaction est différent de celui qu'on attendait. Ceci n'est pas rare dans les composés organiques ne renfermant qu'un atome de carbone, et je pense que ces irrégularités offrent précisément un intérêt particulier. En même temps j'étais bien sûr que la formation de l'acétyle $(\text{CH}_3)(\text{CO})'$ devrait nécessairement avoir lieu dès qu'on parviendrait à unir le carbone du carbonyle au carbone du méthyle. Pour éviter l'influence perturbatrice des groupes $(\text{CH}_3\Theta)'$ et $(\text{C}^2\text{H}_5\Theta)'$, qui, dans des réactions tentées avec des éthers chlorocarboniques, s'opposait à la direction désirée des métamorphoses, il me restait à recourir à l'action du chloroxyde de carbone sur le zinc-méthyle. Cette idée n'est pas nouvelle; je l'ai déjà entendu exprimer par M. Schichkoff en 1858,

mais elle n'a jamais été soumise à l'expérience. La théorie indique la formation de l'acétone ou bien celle du chlorure d'acétyle.



L'expérience a justifié en partie ces prévisions; en effet, dans de certaines conditions il y a la formation d'une combinaison renfermant le radical acétyle; mais cette combinaison ne présente pas le produit principal de la réaction.

Lorsqu'on met du zinc-méthyle dans un ballon rempli de chloroxyde de carbone, le gaz est absorbé lentement à la température ordinaire, plus vite, si l'on chauffe au bain-marie; les parois du ballon se couvrent en même temps d'une belle cristallisation de longs prismes, et la partie de zinc-méthyle restée liquide se transforme en une masse cristalline blanche; il m'a été impossible d'étudier la composition de ces cristaux; ils ne se laissent ni purifier, ni conserver. Ils se terminent à l'air; chauffés légèrement, ils laissent échapper un peu de liquide; par une chaleur plus forte, il y a dégagement d'une fumée blanche et d'une odeur empyreumatique; à la fin on voit se sublimer du chlorure de zinc, tandis qu'il reste une masse grisâtre renfermant de l'oxyde de zinc, du zinc métallique et du charbon. Calcinée à l'air, cette masse se transforme en oxyde de zinc pur. Les cristaux se dissolvent en partie dans l'éther anhydre, mais en même temps on voit des bulles de gaz monter à la surface du liquide; l'eau décompose les cristaux avec production de chaleur et dégagement de gaz. La solution aqueuse contient un produit volatil particulier, de l'acétate zincique et du chlorure de zinc; le résidu blanc de ce traitement se compose d'oxyde de zinc et d'un peu de chlorure de ce métal (probablement sous forme d'un oxychlorure). Le gaz que les cristaux laissent échapper, pendant qu'on les traite par l'eau ou l'éther, renferme de l'oxyde de carbone et probablement aussi du gaz des marais.

En se laissant guider par ces observations, on a traité par l'eau la masse des cristaux obtenue dans la réaction du chloroxyde de carbone et du zinc-méthyle; on a distillé la dissolution filtrée jusqu'à ce que les parties volatiles au-dessous de 100° eussent passé et l'on a traité le liquide restant par de l'hydrogène sulfuré, qui a précipité une certaine quantité de sulfure de zinc.

La solution séparée du précipité de sulfure par filtration a fourni à la distillation une liqueur acide qu'on a traitée par un excès d'oxyde d'argent récemment préparé.

En faisant bouillir quelques instants la solution obtenue, en la filtrant et évaporant sous la cloche d'une machine pneumatique, on a obtenu de l'acétate d'argent. La proportion de ce sel a été très-faible dans la plupart des expériences, et une fois seulement il s'en est formé une quantité suffisante pour l'analyse.

Voici les résultats de la combustion : 0,0345 de substance a donné 0,0120 acide carbonique, 0,0095 d'azote et 0,0222 d'argent métallique.

En centièmes :

Expérience	Théorie
15,07	14,87
3,04	3,04
64,34	64,67

Ces nombres, quoique approximatifs, ne laissent aucun doute sur la nature de la substance analysée. Leur incorrection s'explique d'ailleurs facilement par la faible quantité de la matière brûlée.

Les conditions, d'après lesquelles l'acide acétique se forme en proportion plus forte, me restent inconnues jusqu'à présent, ainsi que la nature de la combinaison acétique présentant le produit immédiat de l'action du chloroxyde de carbone sur le zinc-méthyle ; mais la formation du groupe acétyle dans cette réaction me paraît être mise hors de doute, et cela d'autant plus que l'acide acétique, quoique en quantité minime, s'est formé constamment dans chacune des expériences.

Au surplus, on a décomposé par de l'eau une portion de zinc-méthyle, on a traité le liquide de la même manière que la solution obtenue dans la réaction venant d'être décrite, et on s'est convaincu qu'il n'y a pas eu présence d'acide acétique.

La partie volatile, dont on a parlé plus haut, provenant de la distillation du liquide aqueux obtenu dans le traitement des cristaux, renferme une substance liquide volatile, dissoute dans l'eau. Lorsqu'on ajoute du carbonate potassique à la dissolution, cette substance vient surnager et peut être facilement séparée au moyen d'une pipette. Desséchée sur le même carbonate et soumise à la rectification, elle passe en totalité entre 80° et 81,5° (corrigé). On voit déjà, d'après ce point d'ébullition, que le nouveau composé n'est pas de l'acétone, mais un corps différent de celle-ci, et paraissant être assez pur. Cependant, lorsque les deux portions de ce corps, l'une bouillant à 80°, l'autre environ à 81°, ont été refroidies à 0°, la seconde s'est prise en une masse de lamelles très larges, tandis que la première est restée liquide et n'a cristallisé qu'à une température beaucoup plus basse. Cette cir-

constance a rendu douteuse la pureté de la substance; les analyses et la détermination de la densité de vapeur ont confirmé les doutes et ont fait reconnaître qu'elle est un mélange de deux corps dont un a la composition de l'alcool propylique, et l'autre celle de l'alcool butylique. La portion de liquide obtenue à 80° renferme plus du premier; l'autre, obtenue environ à 81°, plus du second composé; mais, comme on le voit déjà d'après leur point d'ébullition, la séparation de deux produits au moyen de la distillation fractionnée est impossible, impossible au moins lorsqu'on opère avec des quantités aussi faibles que celles dont j'ai pu disposer. Il est probable qu'il y a ici une relation analogue à celle que M. Bauer a découverte dans le mélange des bromures de propylène et de l'éthylène.

(1) 0^{gr},1772 de substance (qui ont passé à 80°), ont fourni 0,4032 d'acide carbonique, 0,2092 d'eau.

(2) 0^{gr},2465 de substance (qui ont passé à 81° environ), ont fourni 0,5015 d'acide carbonique, 0,2607 d'eau.

En centièmes :

	Théorie pour l'alcool propyl.	Expériences		Théorie pour l'alcool butyl.
		1.	2.	
C	60,00	62,02	63,14	64,86
H	13,33	13,09	13,34	13,51

En prenant la densité de vapeur par la méthode de Gay-Lussac, on a obtenu les nombres suivants :

	Quantité de substance.	Baromètre à 18,5°	Colonne de mercure dans l'éprouvette.	Température du bain.	Volume de la vapeur.
Liq. bouillant à 80°	0,0724 ^{gr}	760,0 ^{mm}	123,0 ^{mm}	120°	41,3 ^{cc}
Liq. bouillant à 81°	0,0769 ^{gr}	762,0 ^{mm}	124,5 ^{mm}	120°	42,0 ^{cc}

La première série de ces nombres conduit à la densité 2,32, la seconde à la densité 2,43. La densité théorique de vapeur de l'alcool propylique est = 2,07, celle de l'alcool butylique = 2,56. Les propriétés du liquide et ses réactions démontrent aussi, comme les analyses, sa nature alcoolique. Le mélange des substances possède une odeur analogue à celle de l'alcool ordinaire, et rappelant en même temps l'odeur du camphre, sa saveur est aromatique et brûlante; il est moins dense que l'eau, dans laquelle il se dissout facilement. Le sodium métallique réagit lentement sur le mélange en dégageant un gaz et en donnant une masse alcaline blanche et pulvérulente, qui, traitée par l'eau, reproduit les substances primitives. Lorsque, par l'action du sodium, une partie du liquide est convertie en alcoolate, le reste se fige

beaucoup plus facilement par l'action du froid, et peut même conserver l'état cristallin à la température ordinaire; ce qui rend probable que l'absence parfaite de l'humidité est ici comme chez le phénol une condition nécessaire à la cristallisation; en effet, dès qu'on ajoute un peu d'eau au liquide, ce dernier ne cristallise plus à 0°. Il a été impossible de déterminer la température de la solidification: elle n'est pas constante dans la même portion du liquide, et le thermomètre qu'on y met continue de descendre ou de monter selon les circonstances, tandis qu'une partie de la substance reste solide et l'autre liquide.

En traitant le mélange des composés nouveaux par une solution concentrée de bisulfite sodique, on n'obtient, même à la longue, aucune trace de cristallisation.

Enfermée dans un tube avec un peu de chlorure de zinc anhydre et chauffée au bain-marie, la substance fournit bientôt deux couches, dont l'inférieure est aqueuse et présente sans doute une solution de chlorure de zinc, tandis que la couche supérieure consiste en un liquide incolore ayant une odeur prononcée de camphre. Ce liquide n'est pas très-volatil et paraît renfermer des carbures d'hydrogène.

Traité par le brome, il donne un produit bromé fluide doux aussi d'une forte odeur camphrée.

Chauffé à 100° avec du brome, le produit alcoolique donne naissance à une huile pesante, bouillant au-dessus de 100°, et possédant une odeur analogue à celle du chloroforme. Traité de la même manière par le biiodure de phosphore, il engendre un produit volatil, dont l'odeur, extrêmement nauséabonde, rappelle celle du mauvais savon et de l'ail.

Le mélange des composés alcooliques ne paraît pas être attaqué par la potasse caustique; il ne l'est que difficilement par des matières oxydantes; une solution d'acide chromique, chauffée avec ce mélange, ne verdit que très-lentement.

La décomposition facile des composés alcooliques par le chlorure de zinc, substance qui se forme dans la réaction même du chloroxyde de carbone et du zinc-méthyle, m'a fait penser que le liquide analysé pouvait être aussi le mélange d'un corps ayant la composition de l'alcool propylique avec des hydrocarbures. En conséquence, on a essayé de purifier la substance au moyen du brome, ou bien en la traitant par le sodium. On a ajouté une certaine quantité de brome à une portion de liquide, on a laissé le mélange à la température ordinaire pendant quelque temps, et on l'a soumis à l'analyse après l'avoir lavé

avec de la lessive caustique, desséché sur le carbonate potassique et rectifié. Une autre portion du composé alcoolique a été traitée par le sodium jusqu'à ce que la presque totalité du liquide se fût convertie en alcoolate. En chauffant ce dernier à 100° dans un courant d'air sec, on a séparé une certaine quantité de la substance non attaquée, ayant la propriété de se solidifier très facilement, de conserver l'état cristallin à la température ordinaire et de fondre à la chaleur de la main.

L'alcoolate sec, décomposé par l'eau, a fourni un liquide qui bouillait encore à la même température qu'auparavant. Ce liquide, desséché et rectifié, ainsi que la portion restée inattaquée par le sodium, ont été analysés :

(1) 0^{gr},1645 de substance qui a été traitée par le brome, ont donné 0,3820 d'acide carbonique et 0,2028 d'eau.

(2) 0^{gr},2350 de substance obtenue par la décomposition de l'alcoolate, ont fourni 0,5400 d'acide carbonique et 0,2855 d'eau.

(3) 0,1238 gram. de substance restée inattaquée par le sodium ont donné 0,2922 d'acide carbonique et 0,1558 d'eau.

En centièmes :

1.	2.	3.
C = 63,34	62,68	64,37
H = 13,67	13,48	13,97

La composition du liquide, traité par le brome, se rapproche donc plus de celle de l'alcool butylique que de celle de l'alcool propylique, et la portion séparée par la dessiccation de l'alcoolate possède à peu près la composition du premier alcool. Ceci peut s'expliquer peut-être parce que les substances plus condensées sont en général attaquées moins facilement que leurs homologues inférieurs.

Le point d'ébullition de la portion restée intacte pendant l'action du sodium paraît se trouver au-dessus de 80° ; mais sa détermination, même approximative, a été impossible, à cause de la quantité extrêmement petite du liquide dont on a pu disposer. Enfin, les nombres fournis par l'analyse de la substance obtenue en traitant par l'eau l'alcoolate, démontrent que celle-ci n'est pas un corps pur, mais un mélange d'au moins deux composés, dont la composition s'exprime par les formules C^3H^8O et $C^4H^{10}O$ et qui possèdent un caractère alcoolique. Pour le moment, il est impossible de se prononcer d'une manière décisive sur la marche véritable des métamorphoses dans la réaction du chloroxyde de carbone et du zinc-méthyle ; il est difficile aussi, avant que des expériences nouvelles viennent éclaircir cette ques-

tion de dire à quel groupe d'alcools isomériques appartiennent les substances obtenues.

D'après les faits décrits ci-dessus, il paraît probable qu'elles ne sont pas des alcools véritables, et se rapprochent plutôt de l'hydrate d'amyène découvert par M. Wurtz. En effet, ce dernier corps, en perdant les éléments de l'eau, produit surtout du di- et triamyène; traité par le brome, il fournit du bromure d'amyène; les alcools obtenus au moyen du chloroxyde de carbone donnent, avec le chlorure de zinc, un produit liquide, peu volatil; et avec le brome, une huile dont l'odeur rappelle celle de la liqueur des Hollandais. La propriété de ces alcools de se prendre en cristaux par le refroidissement est très-caractéristique; elle rappelle le phénol; malheureusement, on ne sait encore rien sur la manière d'être de l'hydrate d'amyène et des alcools propyliques isomères lorsqu'ils sont soumis à des températures basses.

Il est à remarquer aussi que, si toutes les données que nous possédons, et qui se rapportent aux alcools propyliques isomères, sont justes, il faut alors admettre l'existence, non de deux, comme le pense M. Linnemann (1), mais de trois alcools propyliques qui diffèrent par leur point d'ébullition. Celui qui bout à la température la plus élevée est le produit de la fermentation; le second s'obtient par l'hydrogénation de l'acétone, et ces deux alcools ont été préparés aussi par M. Linnemann en partant de l'acroléine. Le troisième alcool, au point d'ébullition le moins élevé (81°, 82°), préparé par M. Berthelot (2) au moyen du propylène, est peut-être identique à l'alcool que j'ai obtenu. L'existence de trois alcools propyliques isomères serait d'autant plus intéressante que la théorie rend probable seulement l'existence de deux isomères. (Voir plus bas les explications de l'isomérie).

Il paraît probable, en ce qui concerne la formation des substances alcooliques par l'action du chloroxyde de carbone sur le zinc méthyle, que les éléments de l'eau par laquelle on traite les cristaux, produits d'abord, y prennent aussi part.

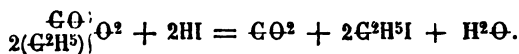
M. Frankland a montré que, par l'action du zinc éthyle sur l'éther oxalique, une partie de l'oxygène du radical *oxalyle* est remplacée par l'éthyle. Il m'a paru intéressant, d'après cela, d'essayer l'action du zinc-méthyle sur l'éther carbonique. Une expérience tentée dans cette direction a fourni cependant, dans les conditions où je me suis placé, un

(1) *Anal. der Chemie und Pharmacie*, t. cxxv, p. 316.

(2) *Chimie fondée sur la synthèse*, t. I, p. 114.

résultat négatif. L'éther carbonique éthylique et le zinc-méthyle, enfermés dans un tube et portés pendant quelques heures à une température supérieure à 150°, n'ont pas réagi.

Une solution aqueuse et concentrée d'acide iodhydrique attaque facilement l'éther carbonique éthylique. L'équation suivante exprime la réaction :



Faits pour servir à l'histoire des composés organo-métalliques,
par M. A. BOUTIEROW.

Préparation du zinc-méthyle. On sait que cette substance ne peut pas être obtenue par la méthode donnée par M. Frankland pour préparer des quantités considérables de zinc-éthyle, et cette circonstance a déterminé M. Wanklyn à recourir, pour la préparation du zinc-méthyle, à une voie assez longue et laborieuse. Ayant besoin pour les expériences décrites dans le mémoire qui précède de quantités assez fortes de zinc-méthyle pur, j'ai dû me mettre à la recherche d'un procédé commode de préparation.

En chauffant à 150° de l'iodure de méthyle et du zinc granulé, d'après la méthode primitive de M. Frankland, on obtient toujours beaucoup de gaz et très-peu de zinc-méthyle. On remarque cependant que la proportion de ce dernier produit est d'autant plus grande que la température est plus basse; et l'on sait, d'un autre côté, que le zinc agit lentement sur l'iodure de méthyle déjà à la température ordinaire. En me laissant guider par ces faits, j'ai essayé avec succès de laisser la réaction s'accomplir à 100°. On remplit les trois quarts d'un tube de verre, suffisamment fort, de zinc en grenaille qu'on a préalablement traité par un acide; on étire à la lampe le bout ouvert du tube; on y verse assez d'iodure de méthyle pour que son niveau se trouve un peu au-dessus de la moitié du tube; on ferme et l'on chauffe au bain-marie. Après avoir chauffé pendant huit à dix heures, on ouvre la pointe du tube pour laisser échapper les gaz formés; on le referme; on continue à chauffer, et on répète deux fois la même opération. Celle-ci est terminée quand tout l'iodure est décomposé, ce qui arrive après quatre ou cinq journées de chauffage. Pour le succès de la préparation, il est essentiel qu'une surface assez grande du métal se trouve au-dessus du niveau de l'iodure. En opérant avec un tube de la grosseur d'un doigt, et de 0^m,7 de longueur

environ, on peut obtenir ainsi jusqu'à 35 grammes de zinc-méthyle à la fois.

J'ai essayé aussi de préparer le zinc-méthyle au moyen de l'alliage de zinc et de sodium, dont l'emploi est recommandé par MM. Beilstein et Rieth pour la préparation du zinc éthyle. On a opéré en ce cas de la même manière qu'en employant du zinc seul, et l'on a trouvé aussi que la présence de l'alliage au-dessus du niveau de l'iodure a été nécessaire pour que la réaction marchât vite. Dès qu'on met l'iodure en contact avec l'alliage, on remarque un dégagement assez considérable de gaz; ce qui s'explique, à ce qu'il paraît, par la présence d'un peu d'humidité. Il est bon, à cause de ce dégagement, de laisser le tube contenant le mélange ouvert pendant à peu près une heure sans le chauffer, et de l'ouvrir une fois après une demi-heure de chauffage au bain-marie. La réaction est terminée ordinairement après trois ou quatre heures, et on obtient une quantité assez considérable de produit.

Sur le plomb-tétraméthyle. Ayant été obligé de préparer du plomb-méthyle pour les expériences décrites dans le mémoire qui précède, je n'ai pas voulu perdre l'occasion d'étudier quelques propriétés de ce corps intéressant et encore assez peu connu. Cette étude m'a paru d'autant plus nécessaire, que, parmi les faits se rapportant à ce composé et communiqués par M. Cahours, on en trouve quelques-uns susceptibles de suggérer des doutes. En comparant les températures d'ébullition des composés organo-métalliques, éthyliques et méthyliques, et celles de leurs congénères, on remarque, en général, que cette température s'élève à peu près de 20°, ou même plus, chaque fois que le groupe GH^2 entre dans la composition de la molécule. On a, par exemple :

	Points d'ébullition.	Différence de la composi- tion moléculaire.	Différence des points d'ébullition.
Triméthylarsine	120°	3GH ²	60° = 3 × 20°
Triéthylarsine	180°		
Triméthylphosphine	env. 40,5°	3GH ²	env. 87° = 3 × 29°
Triéthylphosphine	127,5°		
Stannodiméthyl-diéthyle.	env. 145°	2GH ²	env. 36° = 2 × 18°
Stannotétraéthyle	181°		
Mercurodiméthyle	env. 95°	2GH ²	env. 64° = 2 × 32°
Mercurodiéthyle	env. 159°		

Or, M. Cahours donne pour le point d'ébullition du plomb-méthyle 160° (1), tandis que M. Bueton décrit le plomb-éthyle comme un liquide bouillant à 200° environ. En acceptant pour ces corps les formules les plus probables Me^4Pb , Ae^4Pb , la différence de leur composition moléculaire serait $= 4\text{GH}^2$, et la différence des températures d'ébullition $= 40^{\circ} = 4 \times 10^{\circ}$, ce qui paraît douteux. L'expérience a confirmé ces doutes : le plomb-méthyle, préparé par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de plomb, bout, d'une manière constante, à 110° (corrigé) sous la pression normale. La différence de son point d'ébullition et de celui du plomb-éthyle est donc $90^{\circ} = 4 \times 22,5^{\circ}$. Le plomb-méthyle, lorsqu'il ne contient pas de zinc-méthyle, ne change pas à la distillation dans l'air atmosphérique; il a une odeur faible, rappelant celle des framboises et du moisi, et n'ayant rien de camphré. On a vu qu'il ne se décompose pas au-dessus de la température d'ébullition aussi facilement que le pense M. Cahours; enfermé dans un tube avec de l'éther chlorocarbonique, il a pu être chauffé au-dessus de 200° sans se décomposer complètement. Cette dernière observation m'a décidé à prendre la densité de vapeur du plomb-méthyle. En procédant par la méthode de M. Dumas, on a chauffé le ballon avec la substance dans un bain d'huile, mais on a eu une violente explosion en cherchant à chasser, au moyen de la lampe, une goutte du liquide suspendu dans la pointe effilée. Le ballon a été brisé et on a trouvé les parois intérieures de ses morceaux couvertes d'une couche grise de plomb métallique. La température du bain a été environ 130° , et il paraît probable que l'explosion a été occasionnée par la température très-élevée de la pointe, et peut-être aussi par le contact de l'air atmosphérique et d'une portion de vapeur fortement chauffée du plomb-méthyle. On a eu un résultat plus heureux en recourant au procédé de Gay-Lussac, et l'on a obtenu, les nombres suivants, en employant 0,1678 de substance :

	I.	II.	III.	IV.
Température du bain	$= 113^{\circ}$	121°	125°	130°
Baromètre à 17°	$= 735^{\text{mm}},7$	$735^{\text{mm}},7$	$725^{\text{mm}},7$	$735^{\text{mm}},7$
Colonne mercurielle dans l'éprouvette	$= 43^{\text{mm}}$	41^{mm}	41^{mm}	40^{mm}
Volume de la vapeur	$= 21^{\text{cc}}$	$21,5^{\text{cc}}$	$21,7^{\text{cc}}$	22^{cc}

L'expérience terminée, la substance a été trouvée intacte : elle possédait encore le même point d'ébullition et la même odeur qu'auparavant. On voit, d'après ces nombres, qu'à une température un peu plus

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. LXII, p. 285.

élevée que celle de son ébullition le plomb-méthyle se trouve déjà à un état parfaitement gazeux, et la densité de sa vapeur sera :

	I.	II.	III.	IV.
Température =	115°	124°	125°	130°
Densité =	9,66	9,58	9,58	9,52

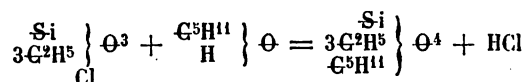
La densité théorique pour la formule $(\text{CH}_3)\text{Pb}^{\text{IV}}$ dans laquelle $\text{Pb}^{\text{IV}} = 2\text{Pb} = 207$ est = 9,25. Ces faits mettent donc hors de doute la tétratomie du plomb et la formule $\text{Me}^4\text{Pb}^{\text{IV}}$ du composé, qu'on pourra nommer dès lors le plomb-tétraméthyle.

La densité du plomb-tétraméthyle à l'état liquide, à la température 0°, trouvée au moyen de deux pesées concordantes est = 2,034. Sa dilatation de 0° à 100° est très-considérable; elle s'exprime par 0,4137; une petite fiole de verre contenant à 0° 4^{sr},675 de plomb-tétraméthyle n'en contenait à 100° que 4,1341.

Action des alcools sur les éthers composés, par MM. C. FRIEDEL et J. M. CRAFTS.

En nous occupant de préparer l'éther silicique mixte triéthylmonamylique par l'action de l'alcool amylique sur la monochlorhydrine éthylsilicique (1), nous avons remarqué la formation d'une petite quantité d'un liquide bouillant à une température plus élevée et renfermant une proportion de carbone plus forte que l'éther mixte.

La réaction semblait pourtant devoir se passer rigoureusement suivant l'équation :



sans pouvoir fournir de produits accessoires plus carbonés.

En cherchant à nous expliquer la formation d'un pareil produit, nous avons été amené à supposer qu'une partie de l'alcool amylique pouvait réagir sur l'éther mixte déjà formé, et éliminer de l'éthyle à l'état d'alcool, en donnant naissance à un nouvel éther mixte diéthyl-diamylique.

Une expérience directe nous a prouvé qu'il en est bien ainsi. En effet, en distillant ensemble à plusieurs reprises, ou encore mieux, en chauffant dans un tube scellé, pendant quelques heures, à 160 ou 180°,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 177.

de l'alcool amylique avec de l'éther silicique, nous avons pu constater la mise en liberté d'une proportion notable d'alcool ordinaire. Le point d'ébullition des produits les moins volatils s'élevait depuis celui du silicate d'éthyle (165°) jusque vers celui de silicate d'amylic (324°), et les dernières portions, décomposées par un alcali, ont fourni de l'alcool amylique.

L'éther silicique n'est pas le seul qui se prête à cette curieuse réaction, où l'on voit un alcool décomposer un éther et éliminer un alcool, comme une base décompose un sel en éliminant la base qu'il renfermait.

L'acétate d'éthyle se comporte de même, et, chauffé en vase clos avec de l'alcool amylique, il donne de l'alcool ordinaire, qu'il est facile de séparer. Les produits supérieurs, recueillis vers 132°, après avoir été lavés avec une solution de carbonate de soude, ont donné de l'acétate de potasse, lorsqu'on les fait bouillir avec une solution de potasse caustique. On n'a pas pu isoler l'acétate d'amylic de l'alcool amylique en excès, à cause du voisinage des points d'ébullition de ces deux corps.

Cette séparation a réussi au contraire pour les iodures, dans une double expérience destinée à rechercher s'il faut voir dans la réaction que nous étudions une action de masse ou une action spécifique, et si l'alcool amylique pouvant éliminer l'alcool ordinaire, réciproquement et l'alcool ordinaire pourrait, oui ou non, déplacer l'alcool amylique de ces éthers.

On a chauffé pendant 24 heures à 160 ou 180° deux tubes scellés renfermant, le premier de l'iodure d'éthyle pur et sec avec un peu plus de deux équivalents (moitié de son poids) d'alcool desséché par distillation sur du sodium; le second, de l'iodure d'éthyle avec un peu moins de deux équivalents (poids égaux) d'alcool amylique également desséché par distillation sur du sodium. Après l'opération, on constate la formation, dans les deux tubes, d'une petite quantité d'eau séparée en couche au-dessus du mélange des autres produits. Le premier tube renfermait, en outre, de l'oxyde d'éthyle, dont la production n'a rien qui puisse surprendre quand on se rappelle les expériences de M. Alvaro Reynoso sur l'éthérification (1). Après plusieurs distillations fractionnées, on a lavé à l'eau, à l'acide sulfurique concentré, une seconde fois à l'eau, et l'on a séché avec du chlorure de calcium les produits recueillis entre 60 et 80°. De nouvelles rectifications ont fourni un li-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, T. XLVIII, p.

guide iodé bouillant entre 92 et 95°, et dont l'analyse a donné les nombres suivants :

Matière employée	0 ^{gr} ,353
Acide carbonique	0 ^{gr} ,215
Eau	0 ^{gr} ,1175

ou en centièmes :

		C ² H ⁵ I
C	46,6	15,4
H	3,7	3,2

Quoique les nombres obtenus pour le carbone et l'hydrogène soient trop forts, ils ne laissent aucun doute sur l'identité du produit obtenu, et il n'a pas paru nécessaire de pousser la purification plus loin.

Outre la portion traitée de la sorte, il a passé à la distillation des liquides moins volatils, et notamment de l'iodure d'amyle non décomposé.

Les produits contenus dans le second tube, séparés de la petite couche d'eau, ont commencé à bouillir à 60°, et le point d'ébullition s'est élevé graduellement jusque vers 150°. Après plusieurs distillations fractionnées, la partie recueillie entre 140 et 150° a été traitée par l'acide sulfurique concentré, puis lavée, séchée et distillée de nouveau. En rejetant les premières et les dernières portions, on a obtenu un liquide iodé passant à la distillation d'une manière constante à 146° et dont l'analyse a donné :

Matière employée	0 ^{gr} ,4035
Acide carbonique	0 ^{gr} ,461
Eau	0 ^{gr} ,214

soit :

		C ² H ⁴ II
C	31,1	30,3
H	5,9	5,5

C'est donc de l'iodure d'amyle.

Ici encore, il existe une différence entre les nombres trouvés et les nombres théoriques; elle résulte des difficultés que présente la purification des produits et n'affecte en rien la certitude du résultat.

Outre les produits mentionnés, il nous paraît probable qu'il s'est formé dans les deux expériences de l'oxyde mixte éthylamylique. Nous nous proposons de revenir plus tard sur ce point.

Le benzoate et le chlorure d'éthyle paraissent plus difficilement décomposables que les éthers dont il vient d'être parlé.

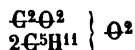
L'oxalaie d'éthyle, parfaitement neutre (bouillant de 182 à 184°), a été chauffé de 220 à 250°, pendant 36 heures avec 1 équivalent d'alcool

amylique dépouillé d'eau par une distillation sur du sodium (1). Lorsqu'on a ouvert le tube, il s'est dégagé un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, sans mélange d'hydrocarbures. Le contenu du tube était resté parfaitement neutre. A la distillation, on a recueilli à part les portions passant avant 90°. Elles renfermaient de l'éther ordinaire. On en a séparé de l'alcool, en quantité notable, à l'aide d'une solution de sel marin; la couche supérieure, formée principalement d'éther, ayant été décantée et la portion aqueuse distillée, le produit a été traité une seconde fois par une solution de sel marin et séparé de nouveau par distillation. Rectifié sur la baryte, il bouillait à 78° et avait tous les caractères de l'alcool pur.

Les portions supérieures ont donné une petite quantité d'oxalate d'éthyle. Le thermomètre s'est ensuite élevé et les dernières portions ont passé vers 260°. Après deux ou trois distillations fractionnées, on a obtenu un produit bouillant entre 259 à 261°, et qui a donné à l'analyse :

Matière employée	0,234
Acide carbonique	0,534
Eau	0,200

soit :



C	62,24	62,61
H	9,49	9,56

C'était de l'oxalate d'amyle à peu près pur.

En même temps que ce dernier éther, il a dû se produire de l'oxalate mixte éthylamylique. En effet, on a recueilli entre 225 et 233° une quantité assez considérable de liquide. Mais on n'a pas pu en extraire l'éther mixte pur. Ce dernier paraît se décomposer à la distillation. Chaque nouvelle distillation du produit intermédiaire en dédoublait une plus grande partie en oxalate d'éthyle et oxalate d'amyle. Pour rendre cette décomposition plus complète, et pour s'assurer en même temps si c'était un dédoublement ou une simple séparation de produits déjà existant dans le mélange, on a pris la portion bouillante, après plusieurs distillations, entre 230 à 242°, et on l'a chauffée pendant

(1) L'alcool amylique employé, bouillant entre 130 et 131°, a donné à l'analyse:

Matière employée, 0,270. Acide carbonique, 0,673. Eau, 0,328.

soit :

		$\text{C}^2\text{H}^{12}\text{O}$
C	68,02	68,18
H	13,51	13,64

24 heures à une température de 220 à 230°. On a remarqué à l'ouverture du tube le dégagement d'une très-petite quantité de gaz. Il s'était produit des traces d'oxyde d'éthyle. Le liquide avait bruni, mais était resté neutre. Trois distillations fractionnées ont suffi pour séparer une proportion notable de deux liquides, bouillant l'un de 180 à 190° (oxalate d'éthyle, 184°), l'autre de 255 à 262° (oxalate d'anyle, 262°). La décomposition, sans être complète, était beaucoup plus avancée.

Il résulte des faits exposés que :

1° Les alcools peuvent décomposer les éthers composés, dérivés d'alcools différents, et en éliminer ces derniers alcools en prenant leur place;

2° Cette réaction n'est pas spécifique ou due à une affinité prédominante de certains alcools pour les acides contenus dans les éthers. C'est plutôt une action de masse;

3° Les éthers facilement décomposables par l'eau sont aussi ceux qui se prêtent le mieux à cet échange du radical alcoolique; cet échange paraît ainsi de tous points comparable au remplacement du radical par l'hydrogène, c'est-à-dire à la décomposition de l'éther en acide et alcool.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Notices cristallographiques, par M. H. KOPP (1).

Pliomorphisme du sulfate de magnésie $MgO, SO_3 + 7H_2O$. On sait que le sulfate de magnésie cristallise dans le type du prisme rhomboïdal droit. Dans les solutions sursaturées de ce sel, il se dépose quelquefois des cristaux de même composition, qui, d'après M. Marignac, sont rhomboédriques. Enfin, mélangé avec le sulfate de protoxyde de fer, le même sel forme des cristaux du type du prisme rhomboïdal oblique, et il est probable, par conséquent, qu'à l'état de pureté il est aussi susceptible de revêtir cette troisième forme.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 369. [Nouv. sér., t. XLIX.] Mars 1863.

Le sulfate de magnésie $\text{MgO}, \text{SO}^3 + 7\text{HO}$ serait donc trimorphe.

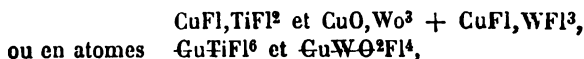
L'auteur ne pense pas qu'il en soit ainsi ; il croit que la forme observée par M. Marignac n'est pas rhomboédrique, mais simplement rhomboïdale oblique.

Les angles des cristaux n'ont pu être mesurés que par approximation, et il est facile de confondre certaines combinaisons du type du prisme rhomboïdal oblique avec des formes rhomboédriques. C'est ce qui a eu lieu pour le sulfate ferreux, que Haüy regardait comme hexagonal.

Si l'on suppose que les faces déterminées par M. Marignac appartiennent à un prisme rhomboïdal oblique, et qu'on rapproche les angles mesurés par lui de ceux du sulfate ferreux, on remarque une concordance assez satisfaisante.

Sur l'analogie de composition atomique, accompagnant l'analogie de forme cristalline.

L'isomorphisme découvert par M. Marignac entre les combinaisons



prouve qu'un atome *diéquivalent* (zweiäquivalentig) peut être remplacé par un atome *monoéquivalent* (einäquivalentig) d'un autre élément. On connaît déjà quelques cas semblables, dans lesquels il y a isomorphisme entre des combinaisons dont l'analogie de composition n'apparaît que dans la notation en formules atomiques.

On a par exemple :

	Formules équivalentes.	Formules atomiques.
Cuivre sulfuré	Cu^2S	CuCuS
Stroncyerine	Cu^2AgS^2	CuAgS
Perchlorate de potasse	KO, ClO^7	KClO^4
Pernanganate de potasse	$\text{KO}, \text{Mn}^2\text{O}^7$	KMnO^4

M. Schaffgotsch a fait remarquer que les azotates et les carbonates de même forme ont des formules très-semblables lorsqu'on compare 2 équivalents des premiers avec 1 équivalent des seconds. Cette comparaison est justifiée par les idées les plus récentes sur les poids atomiques des corps qui entrent dans ces combinaisons.

	Formules équivalentes.	Formules atomiques.
Azotate de potasse	$\text{KO}, \text{AzO}^5 = \text{KAzO}^6$	KAzO^3
Carbonate de baryte	$2(\text{BaO}, \text{CO}^2) = \text{Ba}^2\text{C}^2\text{O}^6$	BaCO^3
Azotate de soude	$\text{NaO}, \text{AzO}^5 = \text{NAzO}^6$	NAzO^3
Carbonate de chaux (rhomboédrique)	$2(\text{CaO}, \text{CO}^2) = \text{Ca}^2\text{C}^2\text{O}^6$	CaCO^3

Il est à remarquer que, dans ces cas, les volumes spécifiques sont sensiblement égaux. A la vérité, ceux du cuivre sulfuré et de la stromeyerine ne sont pas très-concordants; mais ceux des carbonates et des azotates isomorphes se rapprochent beaucoup plus.

L'auteur ayant déterminé les densités du perchlorate et du permanganate de potasse (1), a trouvé pour les volumes spécifiques de ces deux combinaisons les nombres 54,6 et 58,3.

De même les chaleurs atomiques (produits des chaleurs spécifiques et des poids atomiques) des carbonates et des azotates de même forme sont sensiblement égales.

M. H. Kopp tire des faits précédents cette conclusion que le remplacement de certains corps monoéquivalents par d'autres diéquivalents peut se faire atome par atome. Toutefois le remplacement ne s'opère pas toujours ainsi, mais bien aussi de telle sorte qu'un atome diéquivalent se substitue à deux atomes monoéquivalents.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'hydrure d'arsenic solide As_2H_3 , par M. WIEDERHOLD (2).

On connaît deux combinaisons d'hydrogène et d'arsenic; l'une est gazeuse, l'autre est solide; cette dernière prend naissance, d'après Davy, lorsqu'on décompose l'eau par la pile, en prenant un arsénure métallique comme électrode négative. Elle se forme aussi lors de la décomposition des arsénures alcalins par l'eau. Gay-Lussac et Thenard ont vérifié ce fait. Enfin, d'après Soubeiran, on obtient l'hydrure mélangé d'arsenic, par l'action de l'air, du protoxyde d'azote ou de l'acide nitrique sur l'hydrogène arséniqué. L'auteur le prépare en traitant par de l'acide chlorhydrique moyennement concentré, un alliage de 1 partie d'arsenic et de 3 parties de zinc: il se produit un dégagement abondant d'hydrogène et d'hydrogène arsénié; la liqueur devient peu à peu brune et finit par déposer, au fond du vase, une poudre rouge brune d'hydrure d'arsenic solide. 300 grammes d'arsénure de zinc donnent 1 gramme d'hydrure. On a fait l'analyse de ce corps en le calcinant dans un tube et recueillant l'hydrogène

(1) *Perchlorate*. Densité à $12^\circ = 2,528 - 2,550$.

Permanganate. Id. à $12^\circ = 2,709 - 2,710$.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXVIII, p. 615. 1863. N° 4.

sur le mercure. Le tube de dégagement pénétrait jusqu'au sommet de l'éprouvette, qui n'était pas entièrement remplie de mercure; l'augmentation de volume était due à l'hydrogène dégagé. En dissolvant l'arsenic resté dans le tube, on avait un résidu insoluble, formé d'une petite quantité de charbon provenant de l'arséniure. Le poids de ce résidu était déduit du poids de la matière employée. L'auteur a trouvé ainsi 0,484 % d'hydrogène, au lieu de 0,668 qu'exige la formule As^3H . Il attribue cette perte en partie à la volatilisation d'un peu d'hydrure solide, en partie à la condensation d'une petite quantité d'hydrogène dans l'arsenic du résidu.

L'hydrure d'arsenic solide forme une poudre légère, ressemblant, par l'aspect, au bioxyde de plomb. Il est peut-être jaune au moment où il prend naissance, mais brunit sous l'influence de la lumière. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine et le pétrole d'Amérique. Chauffé à 200°, il se décompose en hydrogène et en arsenic. Une petite partie paraît se volatiliser sans décomposition.

Il brûle à l'air comme de l'amadou, en laissant, indépendamment de l'arsenic et de l'acide arsénieux, une poudre noire qui paraît être un oxyde d'arsenic. Il s'enflamme au contact de l'acide nitrique fumant; l'acide nitrique d'une densité de 1,2 l'oxyde lentement. L'acide sulfurique fumant le dissout à chaud en dégageant de l'acide sulfureux; l'eau régale le dissout facilement en produisant les acides arsénieux et arsénique. L'eau bouillante le décompose à la longue et se charge d'une petite quantité d'acide arsénieux. Les acides chlorhydrique et sulfhydrique ne l'attaquent pas. Il s'enflamme dans le chlore, ainsi que dans la vapeur de brome et d'iode. Les alcalis aqueux l'attaquent peu à peu en produisant de l'acide arsénieux.

L'hydrure d'arsenic solide, en pénétrant dans les voies nasales, se dépose sur la muqueuse, et provoque une inflammation légère et un gonflement des tissus.

Notice sur l'indium, nouveau métal trouvé dans les minerais de Freyberg, par MM. F. REICH et Th. RICHTER (1).

Ce métal s'est rencontré dans deux variétés de minerais examinés au laboratoire des mines de Freyberg. Ces minerais étaient formés principalement de pyrite de fer arsénicale, de blende et de galène, et contenaient, en outre, de la silice, du manganèse, du cuivre et des

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 441. 1863. N° 15.

traces d'étain et de cadmium. Ils ont été d'abord grillés pour les débarrasser du soufre et de l'arsenic, puis traités par l'acide chlorhydrique, et la solution a été évaporée à sec. Le chlorure de zinc impur, ainsi obtenu, a été examiné à l'appareil spectral dans le but de rechercher le thallium qui se trouve quelquefois dans les minerais de Freyberg. Les auteurs n'obtinrent pas de raie verte, mais une raie indigo, non encore observée. Présumant avoir rencontré un nouveau métal, ils cherchèrent à l'isoler et l'obtinrent, quoiqu'en très-petite quantité, à l'état de chlorure, d'hydrate d'oxyde et à l'état libre; la raie indigo se manifesta alors avec tant d'éclat et de persistance qu'ils n'hésitèrent pas à croire à l'existence du nouveau métal auquel ils ont donné le nom d'*indium*.

La raie de l'indium est beaucoup plus réfrangible que la raie bleue du strontium. Le nouveau métal donne une seconde raie, beaucoup plus faible, mais encore plus réfrangible, se rapprochant de la raie bleue du potassium.

Quant aux propriétés chimiques de l'indium, les auteurs citent les suivantes : l'hydrogène sulfuré ne le précipite pas de sa solution chlorhydrique acide; l'ammoniaque l'en précipite à l'état d'hydrate d'oxyde; son chlorure est très-déliquescant. Son oxyde, chauffé sur le charbon avec de la soude, donne un globule métallique d'un gris de plomb, mou et très-malléable, et qui, chauffé de nouveau au chalumeau, donne une poudre jaunâtre. Humectée avec du nitrate de cobalt et chauffée de nouveau, celle-ci ne donne pas de coloration caractéristique.

Sur la présence du thallium dans certaines eaux minérales,
par M. BOETTGER (1).

M. Boettger a trouvé le thallium dans un mélange salin provenant des eaux-mères des salines de Nauheim. Ce mélange renferme principalement des chlorures de potassium et de magnésium, accompagnés d'une certaine quantité de chlorure de sodium et de traces de rubidium, de césium et de thallium. Les sels d'Orb renferment également les trois nouveaux métaux. En ajoutant à une solution des sels extraits des eaux-mères des salines une quantité de chlorure de platine insuffisante pour précipiter tous les chlorures, on obtient une poudre d'un jaune clair, qui, après avoir été portée à l'ébullition 4 ou 6 fois avec 3 volumes d'eau distillée, montre déjà dans l'appareil spectral, avec les raies du rubidium et du césium, celle qui caractérise le thallium.

(1) *Journal für praktische Chemie*, T. LXXXIX, p. 378, 1863. Nos 13 et 14.

Le précipité, traité par la potasse faible avec addition d'une petite quantité d'hyposulfite de soude, se dissout complètement. En ajoutant du cyanure de potassium, faisant bouillir et traitant par l'hydrogène sulfuré, on obtient un précipité de sulfure de thallium, facile à transformer en sulfate et en thallium métallique.

M. Boettger pense que l'association du thallium avec les métaux alcalins tend à prouver que cet élément doit être rangé à côté d'eux dans la classification chimique.

Sur les poids atomiques du cobalt et du nickel,
par M. W. J. RUSSELL (1).

Cobalt. Quand on calcine l'oxyde de cobalt au contact de l'air, on ne peut pas obtenir un produit présentant une composition constante. Le poids de l'oxyde varie à chaque calcination; souvent il s'approche de la valeur qu'il doit atteindre pour répondre à la formule Co_3O_4 ; mais si la calcination est très-vive et le refroidissement rapide, la composition tend vers celle du protoxyde.

Si au contraire on calcine fortement l'oxyde dans un creuset, au sein d'une atmosphère d'acide carbonique, et si on le laisse refroidir à l'abri de l'air, on obtient un produit dont la couleur est brun-clair au lieu d'être noire, et qui n'est autre chose que du protoxyde pur.

Le poids du protoxyde ne change pas quand on le calcine encore plus fortement dans l'acide carbonique. Il ne renferme plus d'oxyde supérieur; car en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique, distillant une portion du liquide, et condensant les vapeurs dans un récipient renfermant de l'iodure de potassium et de l'empois d'amidon, on n'observe pas la moindre coloration bleue.

En réduisant le protoxyde par l'hydrogène, on a trouvé dans une première expérience qu'il renfermait 78,61 % de métal. Ce nombre ne s'accorde pas avec celui que demanderait l'équivalent 30, admis par M. Schneider (2) et qui exigerait 78,94 % de métal.

L'auteur a pensé que le protoxyde de cobalt pourrait servir avantageusement pour déterminer l'équivalent de ce métal: en effet, il est peu hygrométrique; sa composition est très-constante; il n'absorbe pas l'oxygène de l'air, et il est facilement réductible.

Après avoir purifié convenablement l'oxyde noir de cobalt qu'il s'est

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 322. (Nouv. sér., t. L) Juin 1863.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CI, p. 387.

procuré dans le commerce, il a calciné cet oxyde dans un petit creuset de platine contenu dans un autre plus grand, où l'on pouvait amener à volonté un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène. L'oxyde noir a été converti d'abord par la calcination dans un courant d'acide carbonique en protoxyde brun, puis celui-ci a été réduit par l'hydrogène purifié avec soin.

Le refroidissement après la réduction se faisait dans l'acide carbonique.

Voici les résultats obtenus :

Un premier échantillon a donné, en moyenne, pour la proportion de métal contenu dans le protoxyde	»	»	78,588
Le même, après purification	»	»	78,595
Le même, après une nouvelle purification	»	»	78,590
Un autre échantillon de cobalt	»	»	78,597
Un troisième échantillon	»	»	78,593

En moyenne, 78,5926, d'où l'on déduit pour l'équivalent du cobalt le nombre 29,370. M. Dumas avait admis le nombre 29,5.

Il convient d'ajouter que toutes les déterminations ont oscillé entre 78,550 et 78,614; ces deux chiffres ont été obtenus dans la première série d'expériences.

Nickel. Le protoxyde de nickel peut aussi être obtenu pur par calcination; seulement il exige une température plus élevée que celui du cobalt. Il est nécessaire de chauffer le creuset, pendant longtemps et aussi fortement que possible, avec une lampe à gaz alimentée par une soufflerie. L'oxyde diminue de volume et devient d'un beau vert. Il n'est pas indispensable d'empêcher l'accès de l'air. Au contraire, pendant la calcination de l'oxyde l'auteur a fait passer dans le creuset un courant d'acide carbonique ou d'air atmosphérique, pour empêcher l'action réductrice des gaz de la flamme.

Les nombres obtenus sont les suivants :

Un premier échantillon a donné en moyenne 78,596 de métal pour cent de protoxyde.

Un autre échantillon, purifié trois fois, a donné 78,584

Un troisième purifié une fois » » 78,598

Le même purifié une seconde fois » » 78,592

En moyenne, 78,592. Les résultats extrêmes sont 78,581 et 78,606.

On déduit de là pour l'équivalent du nickel le nombre 29,369.

Sur un nouvel hypsochlorite double, par M. H. REICHENBACH (1).

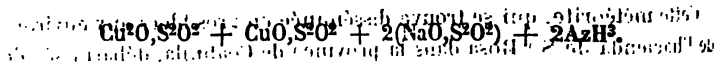
Quand on dissout dans l'ammoniaque le sel double qu'on obtient en mélangeant de l'hyposulfite de soude avec du sulfate de cuivre, on voit la solution se colorer en bleu; au bout d'un certain temps il se dépose une grande quantité de petites aiguilles brillantes d'un bleu foncé, qui paraissent appartenir au type du prisme rhomboïdal oblique. Dans les eaux-mères on trouve du sulfate de soude.

Le sel bleu ne perd pas d'eau et ne se décompose que d'une manière insensible à 100°. Lorsqu'on le réduit en poudre, il répand une odeur ammoniacale.

Lorsqu'on le chauffe dans un tube, il donne un sublimé jaune blanchâtre, qui devient orange par le refroidissement, et qui paraît être identique avec le sulfatammon de M. H. Rose.

L'eau le décompose avec dépôt d'un précipité vert; à chaud, il se dégage de l'ammoniaque, et il se sépare d'abord des flocons blancs, puis du sulfate de cuivre.

L'auteur déduit de ses analyses la formule suivante :



Il n'a pas déterminé la proportion relative de protoxyde et de bioxyde de cuivre.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Action des acides sur le fer météorique,
par M. H. de REICHENBACH (2).

Les météorites, après un séjour prolongé avec les acides faibles ou étendus, se désagrègent peu à peu, et l'on peut séparer ainsi des écailles blanches qui se trouvent mêlées à de petits grains grossiers d'un gris noirâtre. Si, pendant la digestion on chauffe de temps à autre, les écailles blanches finissent par disparaître, et les grains noirs passent à l'état de poudre noire due en partie de l'éclat métallique. Ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxlvi, p. 331. [Nouv. sér., t. L] Juin 1863.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxix, p. 172. 1863. N° 5.

résidu renferme jusqu'à 1 % de phosphore. Traité par des acides plus énergiques; notamment par l'acide chlorhydrique concentré, il diminue encore, et il finit par rester une poudre grenue, noire et brillante. Cette poudre, qui constitue la *schreibersite* de M. Rammelsberg, contient 4 à 5 % de phosphore uni à du fer et à du nickel, et forme les deux centièmes de la météorite employée; elle ne peut être attaquée que par l'acide nitrique concentré ou par l'eau régale.

Il ne paraît pas qu'il soit possible d'obtenir cette combinaison à l'état de pureté.

La *taenite*, qui constitue les écailles blanches qui se séparent par l'attaque de la météorite par les acides faibles, contient moins de phosphore (0,25 %) que la poudre noire; ce fait montre que la météorite devient de moins en moins attaquable, à mesure que la teneur en phosphore augmente. La *taenite* contient en outre un peu de soufre.

**Analyse de la météorite de l'hacienda Sta-Rosa, au Mexique,
par M. WICHELHAUS (1).**

Cette météorite, qui se trouve disséminée en gros blocs aux environs de l'hacienda de Sta-Rosa dans la province de Coahuila, débarrassée de la couche d'oxyde qui la recouvre, possède la couleur de l'acier. Elle se dissout presque entièrement dans l'acide chlorhydrique; le résidu, qui s'élève à 1,262 %, est formé d'aiguilles brillantes de phosphure de nickel et de fer (Phosphornickeleisen). La composition de cette météorite est la suivante :

Fer	96,072
Nickel	3,263
Cobalt	0,55
Phosphore	1,046
	100,931

Cette météorite se clive dans trois directions rectangulaires, parallèles aux faces de l'hexaèdre. Elle n'offre pas les figures dites de Widmanstätten lorsqu'on l'attaque légèrement par un acide, mais les faces de clivage ou les faces polies ainsi corrodées présentent des stries très-rapprochées, dans six directions, les unes parallèles aux diagonales des faces de l'hexaèdre, les autres aux lignes qui joignent le sommet d'un des angles de la face au côté qui lui est opposé.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, T. CXVIII, p. 631. 1863. N° 4.

Sur le cuivre gris (Fahlers), par M. H. FREITAG (1).

Les analyses ont été faites suivant la méthode indiquée par M. H. Rose (2), en attaquant la substance par l'eau régale.

I. Cuivre gris de Schwatz (Tyrol). Densité 4,903. Poussière noire.

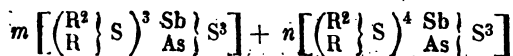
II. Autre variété de la même contrée; compacte avec une gangue "ocreuse". Densité 4,875. Poussière noire.

III. Aftonite du lac Gard, Wermfand. Compacte. Poussière rougeâtre. Aigre. Densité 4,815. La dureté dépasse un peu celle des cuivres gris ordinaires. Dans le tube fermé, le minéral donne un léger sublimé de sulfure d'arsenic, fond et laisse dégager ensuite du soufre.

	I.	II.	III.
Soufre	24,91	26,17	26,98
Cuivre	41,24	37,48	30,75
Argent	0,54	0,23	3,00
Fer	4,28	2,77	0,62
Zinc	2,73	4,43	5,43
Arsenic	6,46	6,28	trace
Antimoine	16,37	20,49	22,25
Mercur	trace	trace	" "
Nickel	" "	" "	0,44
Cobalt	" "	" "	0,11
Manganèse	" "	0,35	" "
Plomb	" "	" "	trace
Gangue	2,05		
Chaux	0,82	1,79	perte 9,42
	99,39	100,21	100,00

L'auteur pense que l'aftonite renferme le cuivre à l'état de bisulfure CuS et non à l'état de protosulfure Cu_2S .

Il discute ensuite, en même temps que les siennes, un certain nombre d'analyses anciennes, et finit par proposer pour le cuivre gris la formule très-compiquée :



Analyse de la szajbelyite, par M. A. STROMEYER (3).

M. K. Peters a donné le nom de *szajbelyite* à un borate qu'il a trouvé dans un calcaire de Rezbanya (Hongrie). Le minéral forme des taches

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxvii, p. 337. [Nouv. série, t. L.] Juin 1863.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. xv, p. 576.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxvii, p. 315. [Nouv. sér., t. L.] Juin 1863.

claires dans le calcaire gris, grenu et écailleux. Extrait à l'aide d'un acide, il se présente en cristaux microscopiques appartenant, peut-être, au type du prisme rhomboïdal, oblique.

L'auteur, qui s'est proposé d'analyser cette substance, a commencé par dissoudre le calcaire dans l'acide azotique faible. Il a obtenu, de la sorte 16,6 % du poids du calcaire d'une poudre cristalline, et, à la fin de l'opération, 14,85 % de grains blancs, translucides, jaunâtres à l'intérieur, d'un aspect cireux; la grosseur de ces grains allait jusqu'à égaler celle d'un pois. On n'a pu y reconnaître aucune forme cristalline.

Densité des aiguilles cristallines	2,7
Densité des grains	3,0

La dureté de ces derniers est intermédiaire entre celle du spath d'Islande et celle de la chaux fluatée.

Les deux substances fondent difficilement au chalumeau en une scorie blanche. Elles donnent les réactions de l'acide borique. Elles sont assez peu solubles dans les acides.

Les aiguilles, séchées à l'air, n'ont plus rien perdu de leur poids à 160°. Elles ont été attaquées par fusion avec du bicarbonate de potasse. La masse fondue a été traitée par l'eau bouillante. La liqueur a été additionnée d'une petite quantité de sel ammoniac pour saturer la potasse, et de carbonate d'ammoniaque pour précipiter une trace de silice, puis fortement concentrée. Il s'est séparé encore une petite quantité de magnésie. Les eaux-mères ont été évaporées avec de l'acide fluorhydrique exempt de silice; tout le bore a été converti ainsi en fluoborate de potassium. Ce sel renfermait encore une petite quantité de fluorure de magnésium, qu'on en a séparé par dissolution et filtration. La liqueur ayant été évaporée de nouveau, le poids du fluoborate a donné celui de l'acide borique. Le reste de l'analyse ne présente rien de particulier.

Le chlore a été déterminé sur une autre portion de matière.

On a obtenu finalement en moyenne :

(I) Pour les aiguilles :

(II) Pour les grains qui ont été analysés d'une manière analogue :

	(I)	(II)
Acide borique	36,66	34,60
Magnésie	52,49	49,44
Peroxyde de fer	1,66	3,20
Chlore	0,49	0,20
Eau	6,99	12,37
Quartz	0,20	"
Traces de charbon et de manganèse.		"
	98,49	99,81

En soustrayant le chlore à l'état de chlorure de magnésium et le peroxyde de fer à l'état d'hydrate $2\text{Fe}^{2}\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, l'auteur déduit de ses analyses les formules suivantes, qui manquent de contrôle :



Sur la fusion du carbonate de chaux et sa transformation en marbre,
par M. G. ROSE (1).

L'auteur commence par rappeler les tentatives faites par lui pour ramener, par la voie sèche, le carbonate de chaux à l'état rhomboédrique (2). Les expériences dont il rend compte dans cette note ont eu pour but la transformation de la craie en marbre. Lorsqu'on opère dans des appareils en fer, l'expérience ne réussit jamais, tant parce que le fer est attaqué par l'acide carbonique sous une forte pression, qu'à cause de la facilité avec laquelle des fissures se produisent dans ces appareils à la température de l'expérience. Dans ce dernier cas il se produit un jet abondant d'oxyde de carbone. L'auteur a cherché à remédier au premier inconvénient en faisant usage de creusets de fer qu'on pouvait fermer hermétiquement à l'aide de vis de pression et qui étaient recouverts intérieurement d'une couche de nickel déposé par la galvanoplastie. Les mêmes accidents se produisirent; néanmoins la craie, qui, à la surface, était devenue caustique, se trouvait à l'intérieur transformée en un très-beau marbre, ressemblant au marbre de Carrare. Examiné au microscope, ce marbre présente les facettes du carbonate de chaux rhomboédrique. Enfin, des expériences tentées dans des appareils en porcelaine donnèrent des résultats encore plus satisfaisants: on y avait placé des fragments de pierre lithographique, et les intervalles furent remplis de craie. Après l'expérience, celle-ci était devenue dure et compacte, d'une texture blanche et grenue; sa composition était restée sensiblement la même; la pierre lithographique n'avait pas changé de forme. Il paraît donc avéré, comme l'avait déjà annoncé J. Hall, que sous l'influence d'une haute température et d'une forte pression, le carbonate de chaux amorphe se transforme en carbonate rhomboédrique, en donnant du marbre.

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxviii, p. 565. 1863. N° 4.

(2) *Répertoire de Chimie pure*, t. iii, p. 132. Avril 1861.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur les produits de la combustion de la pyroxyline et de la poudre à canon dans des conditions analogues à celles qui se présentent dans la pratique, par M. L. de KAROLYI (1).

L'auteur emploie, pour recueillir les gaz produits par la combustion de la pyroxyline, un eudiomètre d'un mètre de long, muni à sa partie supérieure d'une spirale de platine, à laquelle il fixe 15 à 20 grammes de pyroxyline, puis il remplit le tube de mercure et renverse son du mercure; le contenu pèse ainsi la chambre eudiométrique; il ne reste plus qu'à faire passer l'étincelle. L'analyse des gaz ainsi formés a donné les résultats suivants :

	En volume.	En poids.
Oxyde de carbone	28,35	28,92
Acide carbonique	49,41	30,43
Gaz des marais	11,17	6,47
Bioxyde d'azote	8,83	9,39
Azote	8,86	8,71
Carbone	1,85	4,60
Vapeur d'eau	21,93	14,28
	100,00	100,00

La pyroxyline soumise à l'expérience répondait à la formule $C_{14}H_{17}N_5O_{11}$.

et c'est d'après cette formule qu'a été calculée la quantité de carbone libre représentée dans ce tableau. Elle représente le charbon de la pyroxyline qui ne se retrouve pas dans les gaz carbonés produits.

Lorsqu'on opère avec une quantité de matière plus considérable la nature des gaz change par suite des variations de la pression; ainsi la quantité de bioxyde d'azote formée est en raison inverse de la pression produite.

L'auteur a ensuite suivi une autre méthode : il a fait détoner par l'étincelle 10 grammes de pyroxyline dans un petit vase fermé placé lui-même dans une bombe dans laquelle il faisait le vide, le petit vase éclatait et la bombe se remplissait des gaz de la détonation. Dans ce cas, les gaz ne contiennent plus de bioxyde d'azote, en raison de la forte pression qui s'est produite, et beaucoup moins de gaz des marais.

La combustion de la poudre à canon, de la poudre de munition et de

(1) Sitzungsberichte der K. Academie der Wissenschaften zu Wien. — Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, t. cxviii, p. 544. 1863. N° 4.

la poudre de chasse a été opérée en vase clos comme celle du fulmicoton; et les gaz renfermaient en volumes :

	Poudre à canon.	Poudre de munition.	Poudre de chasse.
Acide carbonique	42,74	48,90	52,67
Hydrogène sulfuré	0,86	0,67	0,60
Oxyde de carbone	10,19	5,18	3,88
Gaz des marais	2,70	3,02	» » »
Hydrogène	5,93	6,90	1,21
Azote	37,58	35,33	41,12
Oxygène	» » »	» » »	0,52
	100,00	100,00	100,00

Le résidu solide, soumis à l'analyse, a offert la composition suivante (ce tableau se rapporte à 100 parties de poudre brûlée; le poids total des gaz obtenus y figure) :

	Poudre à canon.	Poudre de munition.	Poudre de chasse.
Sulfate de potasse	30,93	38,17	42,27
Carbonate de potasse	19,40	20,78	12,64
Hyposulfite de potasse	2,85	1,77	3,27
Sulfure de potassium	0,11	» » »	2,13
Sulfocyanure de potassium	» » »	» » »	0,30
Nitrate de potasse	» » »	» » »	3,73
Charbon	2,37	2,60	0,73
Soufre	1,69	1,16	0,14
Sesquicarbonate d'ammoniaque	2,68	2,66	2,86
Produits gazeux	21,58	34,18	31,94
Perte	0,17	0,68	» » »
	100,00	100,00	100,00

Sur le procédé de M. L. Hoffmann pour la recherche du phosphore.
par M. T. SPECHT (1).

L'auteur ayant expérimenté le procédé de M. L. Hoffmann que nous avons signalé il y a quelque temps (2), et au sujet duquel nous avons déjà publié des remarques critiques de M. Huppert, est arrivé à la même conclusion que ce dernier auteur. La coloration qui devait servir à caractériser le phosphore s'est produite avec une intensité au moins égale en employant au lieu d'eau phosphorée de l'eau distillée. Le sulphydrate d'ammoniaque qui a servi de réactif avait été préparé avec du sulfure de fer, préparé lui-même avec du fer pur et de la fleur de soufre dans laquelle on n'avait pu trouver trace de phosphore.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxlvi, p. 373. [Nouv. série, t. L.] Juin 1863.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. 5, 1863, p. 328.

Sur la propriété que possèdent quelques substances minérales de masquer la réaction de l'iode d'amidon,

par **M. COPPELSROEDER** (1).

Certains sels ont la propriété d'empêcher ou de retarder la réaction de l'iode libre sur l'amidon. Pour observer ces faits, l'auteur produisait la réaction en mettant en présence de l'amidon, de l'iode de potassium, un nitrite alcalin, en solution très-étendue, et de l'acide sulfurique étendu, et, en outre, la solution de la substance masquante; pour comparer l'influence de cette dernière, il opérait simultanément avec de l'eau distillée. Les sels qui possèdent la propriété de masquer, pendant un certain temps, la réaction de l'iode, et que l'auteur a examinés, sont les sulfates alcalins, le sulfate de magnésie, le sulfate d'alumine et l'alun. Ainsi une solution de sulfate d'ammoniaque, contenant 0,033 % de ce sel masque complètement la réaction pendant 8 minutes, et au bout de 23 minutes seulement, elle devient pareille à celle produite en présence d'eau distillée dans les mêmes circonstances.

Sur un nouveau réactif des liqueurs alcalines et des nitrites,

par **M. COPPELSROEDER** (2).

La décoction de fleurs de mauve dans l'eau distillée est violette, les acides la font virer au cramoisi et les alcalis rétablissent la couleur violette primitive; cette réaction, qui se fait très-bien avec du papier coloré en rouge ou en *cendre de rose* par une telle décoction, est beaucoup plus sensible que celle du tournesol ou du curcuma, et est recommandée par l'auteur pour l'examen des eaux calcaires qui communiquent au papier une teinte gris verdâtre.

L'eau distillée et les eaux de pluie font aussi virer au vert la nuance du papier de mauve; dans ce cas, la réaction est due à la présence des nitrites, comme l'auteur l'a constaté directement. Il admet que ce papier constitue le réactif le plus sensible de l'acide nitreux et de ses sels, et qu'il permet de reconnaître cet acide, soit dans les eaux, soit dans les nitrates.

Une dernière particularité, que présente ce papier réactif, est de prendre une teinte violette sans l'influence des suc végétaux et des sécrétions animales: ainsi l'urine, le sang, la bile, le lait, font prendre

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxix, p. 57. 1863. N° 5.

(2) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. cxix, p. 64. 1863. N° 5.

au papier de mauve une teinte violette qui, dans certains cas, va jusqu'au bleu.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'hydrogène développé par l'ammoniaque et le zinc pour la transformation de l'aldéhyde et de l'acétone en alcools correspondants, par M. LORIN (1).

De l'aldéhydate d'ammoniaque a été mis en contact avec une solution aqueuse d'ammoniaque et du zinc en petits fragments sous une légère pression et à la température de 30 à 40°.

Le liquide obtenu a été filtré et distillé de manière à recueillir la moitié; le produit distillé a été saturé par l'acide sulfurique, puis distillé de nouveau au bain-marie. Le liquide qui a passé à la distillation a montré tous les caractères de l'alcool ordinaire.

L'acétone donne de l'alcool propylique dans ces circonstances.

Les quantités d'alcool ordinaire ou propylique fournies dans cette réaction ne représentent que le 15° environ de la quantité théorique. Cette perte tient à ce que l'hydrogène naissant et l'ammoniaque agissent soit sur l'aldéhyde et l'acétone, soit sur les alcools formés pour donner des ammoniacs composées.

La même méthode de réduction transforme la nitrobenzine en aniline.

Sur un nouveau mode de formation des aldéhydes,

par M. CARSTANJEN (2).

Lorsque l'on verse une solution aqueuse d'éthylamine sur des cristaux de permanganate de potasse, la liqueur devient d'abord violette, puis s'échauffe en produisant l'odeur caractéristique de l'aldéhyde; en se mettant dans des conditions convenables, on peut recueillir l'aldéhyde produite dans cette réaction.

L'auteur a pensé pouvoir utiliser cette réaction pour préparer l'aldéhyde formique au moyen de la méthylamine; dans ce cas, il se dégage un gaz réduisant les sels d'argent, ayant à peu près l'odeur de l'aldéhyde, et donnant une combinaison ammoniacale cristallisée, mais la

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 845 (1863).

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 486. 1863. N° 16.

méthylamine ayant été impure, le résultat est resté douteux. La triméthylamine paraît donner naissance, par cette réaction, à de l'aldéhyde propionique, et l'oxyde de tétréthylammonium à de l'acide acétique. L'auteur a aussi essayé d'employer l'acide chromique pour oxyder les ammoniacques, mais cet acide est sans action sur elles.

L'auteur rapproche de ces réactions l'oxydation de la narcotine, et sa transformation en cotarnine et en hydruce, d'opianyle $C_{20}H_{19}O_9$, celle de la conine, qui peut être considérée comme de la diéthylamine C_4H_7 , et qui fournit de l'acide butyrique; et celle de la caféine, qui donne naissance à de l'acide amalique.

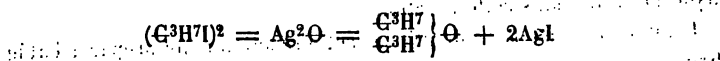
Sur quelques combinaisons propyliques, par M. E. EILLENMEYER (1).

L'acide iodhydrique en excès transforme la glycérine en iodure de propyle C_3H_7I , avec mise en liberté d'iode. Cet iodure, dissous dans l'éther, réagit sur l'oxalate d'argent, et fournit de l'oxalate de propyle, qui lui-même peut être décomposé par l'ammoniaque pour donner naissance à de l'alcool propylique (2).

Lorsqu'on chauffe cet iodure de propyle au bain-marie, dans un matras muni d'un réfrigérant disposé de manière à faire refluer les vapeurs de l'iodure de propyle avec de l'oxyde d'argent humide et récemment précipité, on remarque qu'il se dégage un gaz absorbable par le brome. Le bromure formé bout vers 140° . On ne peut pas douter, d'après cela, que le gaz ne soit du propylène.

Le matras renferme, outre l'iodure d'argent, deux couches de liquide. Après distillation jusqu'à 100° , on ajoute de l'eau et on sépare la couche supérieure. Celle-ci, lavée encore plusieurs fois à l'eau, séchée à l'aide du chlorure de calcium, passée à la distillation entre 60 et 62° , et donne à l'analyse les nombres qui s'accordent avec la composition de l'oxyde de propyle.

Ce dernier se forme probablement en vertu de l'équation :

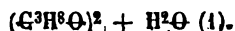


La couche liquide inférieure, distillée au bain-marie, puis additionnée de carbonate de potasse, décantée et laissée pendant quelque

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 305. [Nouv. sér., t. L.] Juin 1863.

(2) *Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg*, t. II, p. 141 et 193.

temps en digestion sur du sulfate de cuivre anhydre, passe à la distillation à 80°. Sa composition centésimale est celle de l'alcool ordinaire. En abandonnant encore quelque temps ce liquide sur du sulfate de cuivre anhydre, en le distillant sur du sodium (opération qui en a élevé le point d'ébullition jusqu'à 85°,5), et en le transformant de nouveau en iodure, M. Erlenmeyer s'est assuré qu'il avait eu entre les mains un hydrate particulier de l'alcool propylique



L'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure de propyle fournit donc à la fois du propylène, de l'oxyde de propyle et de l'alcool propylique.

Sur le sulfocarbonate d'éthylène (éther sulfocarbonique de l'éthylglycol), par M. A. HUSEMANN (2).

Lorsqu'on mélange du sulfocarbonate de sodium avec de l'alcool absolu et du bromure d'éthylène, on voit se produire une vive réaction; au bout de quelques minutes, la couche inférieure de sulfocarbonate sodique est remplacée par un liquide jaune d'or, très-épais. La solution alcoolique qui surnage, additionnée d'eau, laisse déposer encore une très-petite quantité de ce liquide.

Le produit, distillé dans un courant d'hydrogène, fournit d'abord un sublimé cristallin très-peu abondant, d'une substance fusible à 120°. On a reconnu que ce corps se produit en quantité plus notable par l'action du bromure d'éthylène sur le sulfocarbonate de sulfure d'éthylène. Ensuite il se condense un liquide rougeâtre; mais la plus grande partie du produit reste dans la cornue et commence à se charbonner lorsqu'on élève la température. En le reprenant par l'éther, on obtient un corps cristallisable, qui est aussi contenu, en quantité notable, dans le liquide rougeâtre recueilli dans le récipient.

Les cristaux de ce corps, d'un beau jaune, atteignent quelquefois 2 à 3 centimètres et constituent un prisme rhomboïdal droit, surmonté par un octaèdre rhomboïdal, et modifié par des faces placées sur les angles aigus du prisme, et qui forment un prisme rhomboïdal horizontal.

Peu solubles dans l'alcool, ils se dissolvent bien dans l'éther, et

(1) M. Berthelot a fait une remarque semblable sur l'alcool propylique obtenu avec le propylène, et lorsque j'ai transformé l'acétone en alcool par l'action de l'hydrogène naissant, j'ai cru d'abord avoir affaire à de l'alcool vinique à cause de cet accord singulier du point d'ébullition du produit obtenu et de sa composition avec ceux de l'alcool. C. F.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. CXXIII, p. 83. [Nouv. sér., T. XLVII.] Juillet 1862.

mieux dans le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme. L'eau ne les dissout pas. Ils fondent à 36°,5. Après fusion, ils cristallisent très-difficilement. Leur densité est 1,471.

L'analyse, jointe à leur mode de production, leur assigne la formule du sulfocarbonate d'éthylène (de sulfure d'éthylène) :



L'ammoniaque alcoolique les décompose en donnant du sulfocyanure ammonique en même temps qu'un produit d'une odeur suffocante, qui est probablement le sulfhydrate de sulfure d'éthylène (mercaptan glycolique) obtenu, mais non pas isolé, par MM. Löwig et Weidmann. La liqueur alcoolique, distillée ou évaporée à l'air, laisse déposer une matière blanche, ressemblant au sulfure d'éthylène des mêmes chimistes (1).

Le sulfhydrate de sulfure de potassium décompose l'éther sulfocarbonique du glycol, en donnant du sulfhydrate de sulfure d'éthylène et du sulfocarbonate potassique.

Le chlore sec agit très-énergiquement sur le sulfocarbonate d'éthylène et le transforme en un liquide brun rouge distillable, dont la composition n'a pas encore été déterminée.

L'acide azotique fumant le dissout, avec dégagement de vapeurs rutilantes. La solution renferme de l'acide sulfurique. Après saturation par le carbonate de baryte, on obtient le sel de baryte cristallisable d'un nouvel acide. Ce dernier est lui-même cristallisable et déliquescent.

Faits pour servir à l'histoire du sulfocyanure d'ammonium et des urées, par M. A. HUSEMANN (2).

L'auteur avait espéré, dans un essai dont il a été fait mention dans ce recueil (3), obtenir un chlorosulfure de carbone analogue à l'oxychlorure de carbone. Il pensait, à l'aide de ce chlorure, préparer une urée sulfurée par une réaction pareille à celle qui fournit l'urée ordinaire lorsqu'on met en contact l'oxychlorure de carbone et l'ammoniaque. L'essai ayant échoué par suite de la non existence du protosulfure de carbone (4), M. Husemann a cherché à préparer la

(1) Poggendorff's *Annalen der Physik und Chemie*, t. XLIX, p. 132.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 64. [Nouv. sér., t. XLVII.] Juillet 1862.

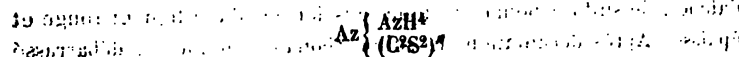
(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 370.

(4) MM. Carius et Fries ont, dans l'intervalle, obtenu le chlorure de question

On n'a pas réussi à obtenir la phénylsulfocarbamide en remplaçant, dans la réaction précédente, l'un des 2 équivalents d'aniline par de l'ammoniaque.

L'acétamide et la succinamide n'ont pas réagi sur l'éther sulfocarbamique à 190°.

L'auteur pense que les faits précédents conduisent à admettre dans le sulfocyanure d'ammonium l'existence du radical sulfocarbonyle, et a formulé ce corps :

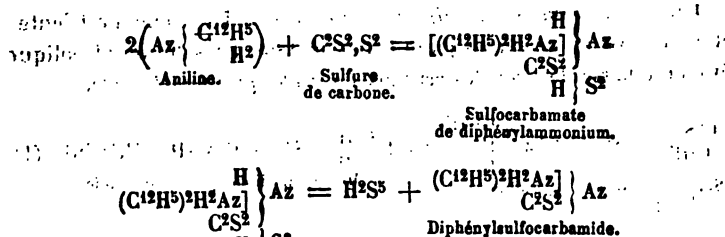


Il pense que les combinaisons cyaniques offrent une constitution analogue.

Dans la série des corps sulfurés l'un des deux termes correspondant aux deux isomères, urée et cyanate d'ammoniaque, n'existe pas.

Rapprochant ensuite les réactions qui viennent d'être exposées de la production des sulfocarbamides obtenues par M. Hofmann en faisant réagir le sulfure de carbone sur l'aniline, sur l'amylamine et sur l'éthylamine (1) et des faits que Zeise (2) a observés en mettant en présence l'ammoniaque et le sulfure de carbone, l'auteur conclut que le sulfocyanure ammonique est constitué d'une manière analogue aux sulfocarbamides de M. Hofmann, et que, ces dernières ayant à leur tour une grande ressemblance avec l'urée dans leur mode de formation et de décomposition, l'urée aussi doit recevoir une formule analogue à celle du sulfocyanure ammonique.

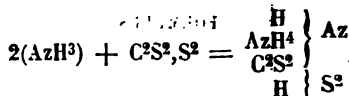
Voici les équations par lesquelles il explique la formation des sulfocarbamides :



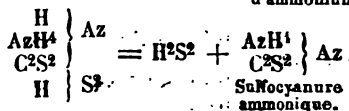
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxv, p. 260.

(2) *Schweigger's Journal*, t. xxxv, xxxvi, xli et xliii.

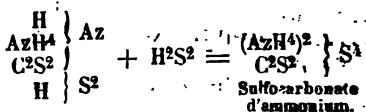
Quant à l'action de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone, elle est exprimée par les équations suivantes :



Sulfocarbonate
d'ammonium.



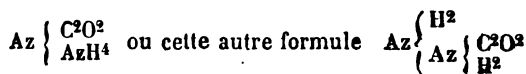
Sulfocyanure
ammonique.



Sulfocarbonate
d'ammonium.

Le sulfocyanure ammonique, chauffé avec de l'iode d'éthyle et de l'alcool absolu à 120°, pendant quelques heures, n'a pas donné de produit éthylé. Il s'est formé du sulfocyanure d'éthyle et de l'iodhydrate d'ammoniaque.

L'urée étant pour l'auteur une monamine comme le sulfocyanure ammonique, il se demande s'il faut lui attribuer la formule



Il penche pour la première, parce qu'il a reconnu que l'urée que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'éther cyanique, et celle qui se produit par l'action de l'éthylamine sur l'acide cyanique sont probablement identiques. Elles donnent du moins les mêmes produits de décomposition.

Sur le pouvoir rotatoire des acides de la bile et de leurs dérivés,
par M. F. HOPPE-SEYLER (1).

Nous ne mentionnerons ici que les résultats obtenus par l'auteur dans le cours de ses recherches, qui l'ont conduit à admettre dans tous les acides de la bile et de leurs dérivés l'existence d'un même groupement atomique (*Atomencomplex*) auquel est due la faculté de faire tourner à droite le plan de polarisation de la lumière.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 257. 1863. N° 13.

NOMS des SUBSTANCES.		FORMULES.	Poids moléculaire. m.	Pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D. (α) D.	Pouvoir rotatoire moléculaire. (α) D m	$\frac{m}{408}$ (α) D. 408
En dissolution dans l'alcool.	Glycocholate de soude.....	$C^{26}H^{42}AzO^6, Na$	487	23.7°	12516	31.5°
	Taurocholate de soude.....	$C^{26}H^{44}AzS-O^7, Na$	537	24.5	13157	31.9
	Acide cholique..	$C^{26}H^{43}AzO^6$	465	29.0	13485	33.0
	Cholalate de soude.....	$C^{24}H^{39}O^5, Na$	430	31.4	13502	33.1
	Cholalate de potasse.....	$C^{24}H^{39}O^5, K$	446.2	30.8	13743	33.7
	Cholalate de méthyle.....	$C^{24}H^{39}O^5CH^3$	422	31.9	13462	33.0
	Cholalate d'éthyl ^{re}	$C^{24}H^{39}O^5, C^2H^5$	436	32.4	14126	34.7
	Acide cholalique avec eau de cristallisation	$C^{24}H^{40}O^5 + 2 \frac{1}{2} H^2O$	447	31.2	13946	34.7
	Acide cholalique.	$C^{24}H^{40}O^5$	408	50.2	20482	50.2
En dissol. dans l'eau.	Glycocholate de soude.....	$C^{26}H^{42}AzO^6, Na$	487	20.8°	10130	24.8°
	Taurocholate de soude.....	$C^{26}H^{44}AzS-O^7, Na$	537	21.5	11546	28.2
	Cholalate de potasse.....	$C^{24}H^{39}O^5, K$	446.2	25.0	11155	27.3
	Cholalate de soude.....	$C^{24}H^{39}O^5, Na$	430	26.0	11188	27.4

La cinquième colonne exprime le pouvoir rotatoire moléculaire (α) D.m, c'est-à-dire le produit du pouvoir spécifique de chaque substance par son poids moléculaire. Quant à la dernière colonne, elle exprime le pouvoir rotatoire moléculaire divisé par le poids moléculaire 408 de l'acide cholalique $C^{24}H^{40}O^5$ qui constitue, d'après l'auteur, le groupement atomique actif existant dans tous ces composés et auquel il faut en conséquence rapporter le pouvoir rotatoire moléculaire de chacun d'eux.

On voit par ce tableau que c'est l'acide cholalique qui possède le pouvoir rotatoire moléculaire le plus considérable; que ce pouvoir va en diminuant à mesure que la molécule se complique; que cette diminution n'est pas en rapport avec le poids atomique de ces substances, mais dépend plutôt des affinités chimiques. Le pouvoir rota-

toire est aussi plus faible lorsque la substance est dissoute dans l'eau au lieu de l'être dans l'alcool. On voit au contraire que l'eau exerce une affinité chimique pour le groupement atomique actif. On voit, en outre, qu'à l'exception de l'acide cholalique, la différence entre les pouvoirs rotatoires spécifiques des différents composés examinés est très-faible et n'atteint au plus que $1/10^e$ environ du pouvoir rotatoire spécifique total.

Faits nouveaux concernant les métamorphoses alcooliques,
par M. MILLON (1).

M. Pasteur a montré que si l'on fait fermenter du sucre en présence d'une certaine quantité d'un sel ammoniacal, de tartrate d'ammoniaque par exemple, il se produit une perte d'ammoniaque, et ce chimiste l'attribue à la formation de globules nouveaux qui fixent l'azote nécessaire à leur existence.

M. Millon annonce dans cette note qu'une partie de cette ammoniaque est entraînée par l'acide carbonique produit dans la fermentation.

Il opère la détermination de cette ammoniaque en faisant passer le gaz dans des tubes à boules remplis d'eau acidulée d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Lorsque la fermentation est lente, la quantité d'ammoniaque entraînée par le gaz carbonique représente 15 à 25 % de la quantité totale contenue dans le tartrate. Mais si la fermentation est très-énergique, le gaz emporte jusqu'à 80 % de l'ammoniaque.

L'auteur s'occupe de rechercher le reste de l'ammoniaque dans les liquides fermentés produits pour décider la question de savoir si l'ammoniaque est ou n'est pas assimilée par les globules qui se forment.

(1) *Comptes rendus*, T. LVII, p. 235 (1863).

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

ALLEN (O.) et W. JOHNSON. Sur le cé-
sium, 550.
ANDERSON (Th.). Alcoïdoïdes de l'opium,
575.
ARPE (A. E.). Acide azélaïque, 749. —
Oxydation des corps gras, 151.
AUSCHER (J.). Nématode, 454.
BALCH (D. M.). Orthite, 361.
BAUER (A.). Oxyde de diamylène, 332.
BAUER et A. LIEBEN. Composés du groupe
des éthers, 24.
BAUNHAUER (E. H. DE). Eaux mères de
sels iodurés, 114.
BAUNHAUER (E. H. DE) et F. SEELHEIM.
Météorite, 15.
BENNETT (A.). Pyroxime, 67.
AZHP, 289. — Arsenianilide, 418. —
Phénarsényl-ammonium, 519. — Acide
de la fermentation alcoolique, 575.
BEILSTEIN et HETZ. Préparation du zinc
éthylé, 88. — Sur le zinc éthylé, 242.
BENCE JONES. Urates, 431.
BERNARD (P.) et A. RICHT. Toluides et ho-
mologues, 520.
BERTHELOT (M.). Notice nécrologique sur
Péan de Saint-Gilles, 226. — Caractères
de pureté des alcools et des éthers,
459. — Corps polymères, 461. — Dis-
tillation des liquides mélangés, 464. —
Caractères de pureté de l'alcool amy-
lique, 464. — Diagnose des alcools,
466. — Quelques caractères des alcools,
466. — Hydrate d'amylène, 502. —
Attaque du verre, 563. — Sur l'aldé-
hyde, 563.
BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. Sur
les affinités, 182. — Action de l'am-
moniaque sur le cuivre, 491. — Action
du cyanogène sur l'aldéhyde, 502.
BLOXAM (L.). Recherche de l'arsenic, 130.
— Acide arsénieux, 396.
BOGEN (W.). Sélénure de phosphore et
alcool, 135.
BOETGER (R.). Ozone, 3. — Analyse spec-
trale, 129. — Extraction du thallium,
451. — Composés du thallium, 451. —
Thallium dans les eaux-minérales,
605.

BONNIE (B.). Azote d'ammoniaque dans
l'air, 363.
BOUIS (J.). Pluie de terre, 286.
BOUTLEROW (A.). Ethers chloro-carboni-
ques, leur action sur quelques radicaux
organo-métalliques, 582. — Composés
organo-métalliques, 594.
BRAUN (C. D.). Hydrates de sesquioxide
de cobalt, 401. — Combinaisons du
molybdène, action du sulfocyanure de
potassium, 585.
BRINLEY (E.) et A. GUTZMANN. Azote de
magnésium, 7.
BRYON. Soufre et matières organiques,
496.
BROEK (VAN DEN). Décomposition de ClH
par l'ozone, 190. — Recherche du mer-
cure, 203.
BUCHNER (L. A.). Recherche de l'arsenic
par la dialyse, 262.
BUNSEN (R.). Extraction du rubidium, 6.
— Préparation du rubidium, 65.
CAHOURS (A.). Chlorobenzol, 134. — Den-
sités de vapeurs anormales, 438.
CAHOURS (A.) et J. PELOUZE. Pétroles d'A-
mérique, 228, 408.
CARUS (L.). Ethers azoteux, 27.
CARUS (L.). Monosulfhydrate éthyléni-
que, 267. — Acide iséthionique, 269.
— Sulfhydrates glycéniques, 564. —
Synthèse des glycols, 217, 509. — Com-
posés acétoplombiques, 515.
CARSTEN. Acides, 122.
CARSTANJEN. Format. des aldéhydes, 616.
CAVENTOU (Eug.). Bromure de butylène
bibromé et isomères, 162. — Nouveau
carbure d'hydrogène, 162, 169.
CHANCEL (G.) et DIACON. Acides thioni-
ques, 449.
CHRISTOFLE (P.) et F. BEILSTEIN. Phos-
phore (spectre du), 195.
CHURCH. Acides phénique et benzoïque
par la benzine, 460.
CLAUS (A.). Acroléine et acide acrylique,
213.
COMMAILLE (A.) et E. MILLON. Purification
du cuivre, 490. — Dosage et équiva-
lent du cuivre, 532. — Action des sels
de Cu²O sur les sels de AgO, 199.
CORNU. Oxyde de zinc hydraté cristallisé,
64.

CRAFTS (J. M.). Action du brome et de Br₂ sur l'acétate d'éthyle, 117. — Réaction de KS sur le bromure d'éthylène, 389.
 CRAFTS (J. M.) et C. FRIEDEL. Composés organiques du silicium, 174, 238. — Action des alcools sur les éthers composés, 597.
 CRUM-BROWN (A.). Transformation de l'acide mucique en acide adipique, 372.

D

DANGER (William). Acide hypobromeux, 486.
 DAVY (E.). Emploi du cyanure jaune de potassium dans l'analyse, 23.
 DEBES (H.). Acide glyoxylique, 473.
 DEMERAIN (P. P.). Action de l'ammoniaque sur les chlorures de cuivre, 11. — Plâtrage des terres, 379.
 DELVAUX (G.). Rouge d'aniline, 318.
 DESCLOIZEAUX. Pseudodimorphisme, 290.
 DESSAIGNES. Acides apororbique et méso-tartrique, 41. — Acide tartrique inactif, 355.
 DEVILLE. (Voyez *Sainte-Claire Deville*).
 DIACON (E.) et G. CHANCEL. Acides thioniques, 449.
 DIETZENBACHER. Propriétés nouvelles du soufre, 77.
 DIVERS (Edouard). Action du carbonate d'ammoniaque sur les sels de MgO, 400.
 DRONKE (F.) et C. ZWINGER. Robinine, 503. — Quercitrin, 506.
 DECLAUX. Conspicules organisés de l'atmosphère, 527.
 DYSON PERRINS (J.). Berbérine, 423.

E

ENGELBACH. Lithium et strontium dans une météorite, 16.
 ERLENMEYER (E.). Combinaisons propyliques, 617.
 ERLENMEYER (E.) et J. A. WANKLYN. Mé-lampyrine, 379. — Combinaisons hexyliques, 561.
 EWERT (A.). Analyse du chlorure de chaux, 263.

F

FELDMAN (S.). Azotite d'éthyle, 468.
 FINCK (C.). Biuret, 376.
 FITTIG (R.). Dérivés du phényle, 263.
 FORCHER (V.). Composés du tungstène, 197.
 FOUQUÉ (F.), SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Ch.) et F. LE BLANC. Emanations gazeuses volcaniques, 457.

FRANKLAND (E.). Synthèse de l'acide lactique, 70. — Nouveaux composés du bore, 89. — Influence de la pression sur la combustion, 394.

FRIEDEL (C.). Action de l'hydrogène naissant sur l'acétone, 247.

FRIEDEL (C.) et CRAFTS. Combinaisons organiques du silicium, 174, 238. — Action des alcools sur les éthers composés, 597.

FRITZSCH. *Harmine* et dérivés, 471.

G

GENTH (F. A.). Notices minéralogiques, 324.

GAL (H.). Acides anhydres, 172. — Bromures d'acétyle bromés et acide tribromacétique, 386, 507.

GÉLIS (A.). Soufre, 489.

GEUTHER (A.) et BRIEGLEZ. Azoture de magnésium, 7.

GILMER (L.). Bisalicylate d'oxyde d'éthylène, 137.

GIRARD (J. de). Soufre, 488.

GLADSTONE. Double décomposition des sels, 393.

GLADSTONE (J. H. et G.). Collyrite, 362. — Carbonate double d'alumine et de chaux, 362.

GOPPELSRODER. Réaction par l'iode d'amidon, 613. — Réactif des liqueurs alcalines et des nitrites, 615.

GORE. Acide carbonique liquide, 393.

GORUP-BESANEZ. Tyrosine, 378. — Asparagine, 380. — Ozone (action sur les corps organiques), 420.

GUICHARD (Petrus). Iodure d'amidon, 115, 278.

GUENSBURG (R.). Gluten (parties solubles), 156. — Action de la gomme sur les matières albuminoïdes, 526.

GUIGNET (Er.). Dialyse, 22. — Action de AzH³ sur la pyroxyline, 114. — Nouvelle réaction des azotates, 114.

H

HADELICH. Résine de gaiac, 271.

HAMPE. Azolites, 321. — Action de l'acide hypozotique sur SnCl² et TiCl³, 406.

HARBORDT (Ch.). Produits distillés d'un schiste bitumineux, 133. — Essence de rue, 139. — Acide amidobenzoi-que, 152.

HARDY (E.). Dérivés ulmiques de l'acé- tone, 339.

HAUTEFECILLE (P.). Rutile et brookite ar- tificiels, 558. — Protofluorure de Ti- tane, 559.

HEIDENHAIN (R.) et LOTHEAR MEYER. Action de $\text{PhO}^2, 2\text{NaO}, \text{HO}$ sur Co^2 , 399.
HEINTZ (W.). Acide amidé, 42. — Ether acétoglycolique ou acétoacétique, 217. — Glycolamide, 212. — Acide diglycolamidique, 339.
HENNERER (W.) F. STOHMANN et F. RAUTENBERG. Urine des herbivores, 223.
HERMANN (R.). Planérite, 358. — Kupérite, 358. — Kokscharowite, 359. — Bagrationite, 359.
HESSE (O.). Cinchonine, 106. — Combinaison d'anisol et de quinine, 153.
HLASIWETZ. Morin et quercétine, 382. —
HLASIWETZ (H.) et H. DE GILM. Hydroherbérine, 426.
HOFMANN (A. W.). Diméthylamine, 43. — Paraaniline, 93. — Transformation de l'aniline en acide quinoléique, 95. — Chrysaniline, 93. — Xénylamine, 97. — Dérivés bleus des monamines tertiaires de la série quinoléique, 99. — Formamide, 207. — Quinone, 619. — Couleurs d'aniline, 522. — Bleu d'aniline, 524. — Diamines isomères, 571.
HOFFMANN (Robert). Tourbe, 428.
HOPPE-SEYLER (F.). Acides de la bile et dérivés, 623.
HOUZEAU. Ozone (dosage), 560.
HOW (H.). Gyrulyte, 18.
HUEBNER (H.). Cyanure d'acétyle, 333.
HUPPERT (H.). Recherche toxicologique du phosphore, 562.
HURST. Action de HS sur le formiate de plomb, 415.
HUSEMANN (A.). Sulfocarbonate d'éthylène, 618. — Sulfocyanure d'ammonium et urées, 619.

JODIN (F. V.). Fermentation particulière du sucre de canne, 93.
JOHNSON (W.) et O. ALLEN. Sur le césium, 550.
JONES. (Voyez BENCE JONES.)

K

KAMMERER (H.). Acides bromique et iodique et fluor, 3.
KAROLYI (L. de). Pyroxyline et poudre à canon (combustion), 618.
KÉKULÉ (A.). Acides organiques, 31. — Cas d'isomérisie, 37. — Action de HS sur Hgl et de IH sur HgS, 258.
KÉKULÉ (A.) et E. LINNEMANN. Iode et composés organiques sulfurés, 140. — Acide thiaccétique, 143.
KERSTING (R.). Recherche de l'acide azotique, 397.

KIND (A.) et C. ZWENGER. Selanine, 154.
KNOP (A.). Fer oxydulé titanifère, 201.
KOLBE (H.). Acide diglycolamidique, 264. — Acide triglycolamidique, 264.
KOPP (H.). Chaleurs spécifiques, 482, 484. — Volumes spécifiques des corps liquides, 543. — Notices cristallographiques, 601.
KOSMANN (C.). Sur l'aloès, 530. — Résine de gailac, 391.
KRAUT (Ch.). Ethers melliques, 218.
KUBEL (W.). Matière cristallisable du fusain, 92.
KUHLMANN (Fr.). Thallium dans les chambres de plomb, 122.
KUENZEL. Dosage du Cu, du Ni et du Zn, 407.

L

LAMY. Sur le thallium, 81.
LANDOLT (H.). Indices de réfraction des liquides homologues, 252.
LANG (V. de). Sulfate de thallium, 453.
LANG (J.). Azotites, 77.
LAUTEMANN (E.). Action de IH sur les éthers, 263. — Réduction de l'acide quinique en acide benzoïque, 373.
LE BLANC (F.), SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Ch.) et FOUGÈRE (F.). Emanations gazeuses volcaniques, 447.
LECLANCHÉ. Spectre de l'hydrogène, 338.
LENSSEN. Diffusion, 187.
LENSSEN (E.) et LOEWENTHAL. Oxalate d'alumine et de soude, 143. — Catalyse de l'oxygène, 187. — Acide hypodieux, 193.
LERCH (J. U.). Combinaison de l'oxyde de carbone avec K et dérivés, 143.
LIEBEN (A.) et BAUER. Composés du groupe des éthers, 28.
LINNEMANN (E.). Passage de la série acrylique à celle des corps gras, 476. — Mannite dérivée du sucre, 47. — Benzhydrol, 418.
LINNEMANN (E.) et A. KÉKULÉ. Iode et composés organiques sulfurés, 140. — Acide thiaccétique, 143.
LOEWENTHAL et LENSSEN. Oxalate d'alumine et de soude, 143. — Acides et bases, affinités, 185.
LORIN. Action de l'aldéhydate d'ammoniaque sur le zinc et l'ammoniaque aqueuse, 616.
LUCA (S. de). Formation de la matière grasse et de la mannite dans les olives, 48.
LUYNES (V. de). Erythrite, 469. — Butylène, 496. — Orcine, 567.

MAKKER (C.). Acide salicylique anhydre, 270.

MALAGUTI. Eau minérale de Dinan, 556.

MARIGNAT (C.). Tungstates, fluorotungstates et silicotungstates, 83.

MATTEUCCI (C.). Diffusion, 546.

MÉNÉTRIÈS (Ed.). Action du brome d'éthylène sur la strychnine, 407.

MEYER (Iothar) et R. HEMENHAIN. Action de $\text{PhO}^{\cdot} \cdot 2\text{NaO} \cdot \text{HO}$ sur $\text{CO}^{\cdot}$, 399.

MILLON. Métamorphoses alcooliques, 524.

MILLON (E.) et A. COMTE. Action des sels de CuO sur les sels de AgO , 199.

— Purification du cuivre, 490. — Dosage et équivalent du Cu , 552.

MILLS (E. J.). Sparteine, 381.

MISSAGH (J.). Météorite, 455.

MITSCHERLICH (A.). Tourmaline, mica, amphibole et staurolite, 16. — Analyse spectrale, 19. — Action du chlore sur le glycol, 140.

MOELLER (K.). Influence de la pression sur la solubilité des sels, 251.

MOSEYER (F.). Acide camphorique anhydre, 578.

MOORE (G. E.). Circulation, 470.

NAGST (A.). Toluène trichloré, 73 et 473. — Bichloré, 179.

NICKLES (J.). Sels quadruples, 256, 356.

OUDEMANS (Jeune). Acide stéarique (dérivés), 569. — Acide isomère de l'acide oléique, 570. — Acides gras volatils du beurre de coco, 570. — Acides du beurre de Shea, 570. — Acides de l'huile de pavots. — Laurates, 568.

PEAN DE SAINT-GILLES. (Notice sur), 226.

PEAN DE SAINT-GILLES et BERTHELOT. Affinités, 182. — Action de l'ammoniaque sur le cuivre, 491. — Action du cyanogène sur l'aldéhyde, 502.

PASTEUR (L.). Fermentation par les infusoires, 221. — Putréfaction, 479. — Acide acétique dans la fermentation alcoolique, 576.

PEBAL (L.). Dissociation du sel ammoniac, 75.

PELOUZE (J.) et A. CAROÛRS. Sur les pétroles d'Amérique, 518, 408.

PELTZER (H.). Nouvel hypsochlorite double, 608. — Cuivre gris, 610.

PERLS. Transformation de la glycérine en sucre, 371.

PERRINS. (Voyez *Dyson Perrins*.)

PERSONNE (J.). Dosage du mercure, 274.

PETTENKÖFER. Dosage de l'acide carbonique dans l'air, 87.

PFUNDLER. Fluorures, 543.

PIAZZA (P.). Formules atomiques, 178.

PICCARO (J.). Combinaisons du rubidium, 254.

PISANI (F.). Spinelle, 86.

PISANI (F.) et SOEMANN. Cancrinite et bergmanite, 128. — Astrophyllite, 156. — Océrine, 456.

PONCZINSKY. Nitrosulfures, 330.

RAMMELSBURG. Minéraux divers, 259. — Sulfures de fer, 323. — Forme du bichromate d'ammoniaque, 398.

RAUTENBERG (F.), W. KENNEDY et F. STORMANN. Urines des herbivores, 223.

REGNAULT (V.). Chaleur spécifique du thallium, 87.

REICH (F.) et Th. RICHTER. Sur l'indium (nouveau métal), 604.

REICHENBACH (R. de). Action des acides sur le fer météorique, 608.

REINECKE. Sulfocyanure de chromammonium, 404.

REYNOSO (Alvaro). Séparation de la magnésie et des alcalis, 495.

RICHE (Alf.). Benzine monochlorée et monobromée, 504.

RICHE (Alf.) et P. BERNARD. Toluènes et homologues, 520.

RILEY (Edwards). Acide titanique, 406.

RISLER-BEUNAT. Action de SO_2 dissous sur le zinc, 5.

RIETH et BEILSTEIN. Zinc-éthyle (préparation), 88. — Réactions nouvelles de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Zn}$, 243. — Iodure d'éthyle, 469.

RITTHAUSEN (H.). Gluten, 110. — Gélatine végétale, 384. — Triméthylamine, 420. — Cholestérine, 420.

ROCHLEDER. Aphrodesine des marrons d'Inde, 219.

ROBINSON (J.) et J. A. WANKLYN. Diffusion des vapeurs, 249. — Densités de vapeurs, 481.

ROSCOE. Perchlorate d'éthyle, 136. — Acides aqueux à point d'ébullition constant, 317.

ROSE (H.). Minéraux niobifères, 127, 491. — Dosage de l'acide azotique, 23. — Dosage de l'urane, 26. — Dosage de l'oxyde d'urane, 27. — Samarskite, 360. — Fusion du carbonate de chaux, 612.

- RUSSELL (W. J.). Cobalt et Nickel (noids atomiques), 606.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.). Dissociation de l'eau, 120, 189. — Discussion des expériences de MM. Pébal, Wanklyn et Robinson, relatives aux densités de vapeurs, 437. — Dissociation de CO_2 , 143.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.) et TAQOOST. Mesure des températures élevées, 433. — Densités de vapeurs à des températures élevées, 434, 482.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.) et CARON. Apatite, wagnérites artificielles, etc., 554.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (Ch.), F. FOUQUÉ et F. LE BLANC. Emanations gazeuses volcaniques, 447.
- SAINT-PIERRE (C.). Analyse d'épanchements pleurétiques, 341.
- SCHLEGEL (H.). Acide engélique, 335.
- SCHNEIDER-KESTNER. Nouvelles combinaisons du fer; son atomicité, 342.
- SCHIFF (Hugo). Combinaisons anilomatalliques, 65. — Sur la fuchsine, 65. — Couleurs d'aniline, 523.
- SCHMIDT (G. S.). Réduction du nitroxybenzide, 103.
- SCHMIDT (C.). Fermentation, 430.
- SCHOENBEIN (C. F.). Production d'azotite d'ammoniaque, 190, 193. — Allotropies de l'oxygène, 318. — Préparation de l'ozone, 319. — Activité catalytique dans les matières organiques, 442. — Faits relatifs à Cl, Br et I, 442. — Chlorure de Brome, 443. — Action de SO_2 , 450. — Azotites et azotates, 451. — Sels mercuriques et indigo, 522. — Eau oxygénée, 547. — Antozone et spath fluor bleu, 547. — Action de l'oxygène sur le sang, 548.
- SCHORLEMMER (C.). Hydrures des radicaux alcooliques, 497.
- SCHRAUS (A.). Vanadite et Descloizite, 18.
- SCHUCH (L.). Cryolithe (action de NaO et de vapeur de H_2O sur la), 400.
- SCHULZE (F.). Acide oxonique, 208. — Molybdates et tungstates, 403.
- SCHWANERT (H.). Camphrène, 205.
- SCHWARTZ (Alf.). Action du chlorure de benzoïle sur l'indigotine et l'isatine, 518.
- SEELHEIM (F.) et E. H. DE BAUMHAUER. Météorite, 15.
- SELL (E.). Composés toluïques, 416.
- SIMPSON (Maxwell). Ethylène et propylène, 500.
- SIEWERT. Dosage d'azote dans les azotates, 329. — Sels de Cr_2O_3 , 402.
- SMITH (A.). Absorption des gaz par le charbon, 440.
- SOEMMANN et F. PIERANT. Cancrinite et bergmanite, 128.
- SORET (H.). Ozone, 253.
- SPECHT (L.). Recherche du phosphore, 614.
- STAMPE (par erreur); voyez HAMPE.
- STEIN (W.). Acide rutinique, 108. — Jaune végétal, 108. — Méline, 108, 383. — Méléline, 383. — Paracarthamine, 383. — Phytoméline, 108.
- STENHOUSE. Principes des lichens, 503.
- STOHMANN (F.), HENNEBERG et F. RAUTENBERG. Urine des herbivores, 223.
- STOLBA (F.). Dosage de l'acide hydrosilicique, 561.
- STRECKER (Hermann). Oxycinchonine dérivée de la cinchonine, 102.
- STRECKER (A.). Composés du stannéthyle, 137. — Oxydation de l'alloxane, 155. — Principes nouveaux de la bile de porc, 159.
- THÉNARD (P.). Matières organiques sulfurées, 478.
- TISSIER (C.). Action de MgO sur les fluorures alcalins, 451.
- TROOST et H. SAINT-CLAIRE DEVILLE. Mesure des températures élevées, 433. — Densités de vapeurs à des températures élevées, 434.
- TROOST. Composés de l'étain, 256.
- ULLEREN. Dosage du carbone, 131. — Dosage de l'azote dans les fontes, 132, 364.
- VAN DEN BROEK. (Voyez BROEK.)
- VOGLÉ (H.). Oxyde et carbonate d'argent, 358.
- VOIT (G.). Elimination de l'azote de l'organisme, 528.
- WANKLYN (J. A.) et J. ROBINSON. Diffusion des vapeurs, etc., 249. — Densités de vapeurs, 431.
- WANKLYN (J. A.) et E. ERLMEYER. Mélampyrine, 379. — Combinaisons hexyliques, 564.
- WEBER (H.). Hydrate d'acide sélénieux, 445. — Combinaisons des chlorures métalliques avec les acides azoteux et chlorazoïques, 445.

WELTZEN (C.). Acide mellique, 488.
 WERTHEIM (Th.). Conifine, 45.
 WICHTENHAUS. Météorite, 609.
 WIEDERHOLD (E.). Décomposition du chlorate de potasse en présence de MnO_2 , 7. — Hydrure d'arsenic, 603.
 WICK (W.). Triméthylamine, 423.
 WIKKE (Berthold). Recherches physiologiques, 431.
 WILLIAMS (G.). Iodures des radicaux alcooliques, 408.
 WILLM (Edm.). Eaux des lacs à Neuton, 12. — Dosage du thallium, 352.
 Dérivés ammoniacaux du perchlorure de thallium, 354.
 WOUFON. Cyanure de fer, de cuivre et de potassium, 404.
 WOHLER. Plomb de couleur rouge, 106.

WOLF (W.). Dosage de l'acide azotique, 541.
 WURTZ (Ad.). Synthèse de carbures d'hydrogène, 51. — Action de $ZnCl$ sur l'alcool amylique, 300, 463. — Dérivés de l'hydrate d'amylène, 502.

ZENGER (C. W.). Forme des cristaux au microscope, 96. — Recherche et dosage de l'arsenic, 203.
 ZINN. Action de l'hydrogène sur le benzoïne, 466.
 ZWINGER (C.) et A. K. S. Salamine, 134.
 ZWINGER (C.) et F. D. Quercitine, 505.

FIN DE LA TABLE DES AUTEURS

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

- Absorption des gaz par le charbon, 440.
 Acétate d'éthyle (action du brome), 127.
 ACETONE, 246, 619.
 — (action de H₂ manifeste), 247.
 — (dérivés unimériques de l'), 259.
 ACÉTYL-CAMPHRENE, 307.
 ACIDE acétylique, 313, 478.
 — adipique, 372.
 — alcoérésiné, 559.
 — alcoérésique, 533.
 — alcoérétique, 538.
 — alcoérétique, 532.
 — amidé, 42.
 — amidobenzoylique, 152.
 — aposorbique, 41.
 — arsénieux, 396.
 — azélaïque, 149.
 — azélique, 149.
 — azotique (recherche de l'), 397. —
 Dosage, 23, 361.
 — azoteux, 445.
 — benzoïque, 95, 373, 469.
 — bihydrocarboxylique, 445.
 — bromique, 3.
 — bromocinnamique, 571.
 — bromocrotonique, 35.
 — bromostéarique, 560.
 — butyrique, 36.
 — camphrénique, 206.
 — carbonique solide, 398. — Dosage
 dans l'air, 86.
 — camphorique anhydre, 578.
 — carboxylique, 144.
 — chlorazoteux, 445.
 — chlorocarbonique, 583.
 — chlorhydrique (décomposition par
 l'ozone), 193.
 — chlorocitramalique, 512.
 — citraconique, 35.
 — citradibromopyrotartrique, 35.
 — citramalique, 513.
 — dibromosuccinique, 32.
 — diglycolamidique, 264, 330.
 — escinique, 219.
 — éthylsulfocarbonique, 140.
 — éthyldisulfocarbonique, 140.
 — euchronique, 181.
 — eugélique, 335.
 — galacconique, 272.
 — glyoxylique, 473.
 — hippurique, 223, 374.
 — hydrocarbonique, 145.
 — hydrocroconique, 147.
 — hydrodicroconique, 146.
 — hypobromique, 483.
 — hypodieux, 195.
 — indurique (action sur les sels),
 263.
 — isodique, 3.
 — iséthionique, 267.
 — isobromomaléique, 33.
 — isomalique, 360.
 — isomaléique, 361.
 — isomère de l'acide oléique, 570.
 — itadibromopyrotartrique, 35.
 — leucique, 70.
 — leuconique. (Voyez oxycroconique.)
 — maléique, 34.
 — mellique, 180.
 — mésoconique, 36.
 — mésobromocitraconique, 35.
 — mésodibromopyrotartrique, 37.
 — mésotartrique, 41.
 — mucique, 372.
 — oxycarboxylique, 147.
 — oxonique, 209.
 — oxyconique, 148.
 — paramidique, 181.
 — phénique, 460.
 — propionique, 478.
 — pyruvique, 472.
 — quinique, 373.
 — résinogalacique, 271.
 — rhodizonique, 146.
 — rutinique, 108.
 — salicylique anhydre, 370.
 — sélénieux hydraté, 445.
 — sulfhydrique et formate de plomb,
 415.
 — sulfureux, 450. — Action sur Zn, 5.
 — tartrique inactif, 535.
 — thiacétique, 142, 397, 415. — Anhy-
 dre, 143.
 — titanique (séparation), 406.
 — toluylsulfamique, 416.
 — tribromacétique, 339, 507.
 — triglycolamidique, 264.
 Acides anhydres (mode de formation),
 172.
 — aqueux à point d'ébullition constant,
 317.
 — du beurre de coco, 570.
 — du beurre de Shea, 570.
 — de la bile et dérivés, 623.

- ACIDE de la fermentation alcoolique, 575.
576.
— de l'huile de pavots, 574.
— isomères, 57.
— organiques, 51.
— thioniques, 449.
ACIER, 122.
ACRÉLINE, 218, 427.
Activité catalytique dans les matières organiques, 443.
AECULUS hippocastanum, 249.
AFFINITÉS. Acides et alcools, 182. — Acides et bases, 185.
— spéciales de l'azote, 7
ALBUMINOÏDES (matières); action de la gomme, 536.
ALCALINES (réaction des liqueurs), 645.
ALCOOL amylique (carbures dérivés de l'), 300.
ALCOOL amylique (Action de $ZnCl_2$), 463.
— Caractères de pureté, 464.
— propylique, 477.
ALCOOLS (Action sur les éthers composés), 597.
— polyatomiques (synthèse des), 217.
ALCOOLS. Caractères de pureté, 459. — (Diagnose), 466. — (Quelques caractères des), 466.
ALDÉHYDE, 245, 616.
— action de la chaleur, 563.
— action du cyanogène, 502.
— benzoïque, 246.
— valérique, 245.
ALDÉHYDES (Nouveau mode de formation des), 616.
ALLOXANE, 155.
ALOÉRÉTINE, 533.
ALOËS, 530.
ALOÏNE, 535.
AMIDON (Action de l'iode), 115.
AMIDONITROPHÉNILE, 265.
AMMONIAQUE (Action sur les chlorures de cuivre), 11.
AMPHIBOLE, 16.
ANALYSE spectrale, 19, 129.
ANHYDRIDE maléique, 32.
— dibromosuccinique, 32.
— isodibromosuccinique, 33.
— citraconique, 33.
ANILINE, 95.
— (Rouge d'), 248.
— (Couleurs d'), 522, 523.
— action sur la rosaniline, 524.
ANIMOMÉTALLIQUES (combinaisons), 65.
ANISOL (combinaison avec la quinine), 153.
ANTIMOINE (Vermillon d'), p. 12.
ANIZONE, 547.
APATITE artificielle, 554.
P. IRODESCENCE, 219.
ARGENT précipité par les sels de Cu^{2+} , 199.
ARCYRESCINE, 219.
ARSÉNIANILIDE, 518.
ARSENIC (Recherche de l'), 130, 203. — Dosage, 26, 203.
— (Recherche par la dialyse), 202.
ASPARAGINE, 380.
ASTROPHYLITE, 456.
AUTOMALITE, 325.
AZOTATE d'éthyle, 31.
AZOTATES (Nouvelles réactions des), 114.
— dans le règne végétal, 451.
AZOTE dans les fontes (dosage), 132, 364.
— dans les azotates (dosage), 329.
— Elimination de l'organisme, 328.
AZOTITE d'éthyle, 30, 465.
— d'ammoniaque, 191, 192, 383.
AZOTTES, 37, 381, 451.
— Réactions, 625.
AZOTURE de magnésium, 7.
AZOTURES, 7.
BACRATIONITE, 352.
BASE C^6H^5O, AzH_2 , 279.
BENZINE, 460.
— monochlorée et monobromée, 501.
BENZOÏNE désoxydée, 458.
BENZOPHENONE (action de H naissant), 418.
BENZHYDROL, 418.
BERBÉRINE, 423.
BERGMANITE, 328.
BICHLORURE de carbone, 243.
BICHLORURES d'étain et de titane (action sur AzO^2), 406.
BICHROMATE d'ammoniaque, 398.
BIODURE de mercure (action de HS), 258.
BILE de porc, 459.
BISALICYLATE d'oxyde d'éthylène, 137.
BISULFURE éthylsulfocarbonique, 141.
— éthydisulfocarbonique, 141.
— d'éthyle, 142.
— d'acétyle, 142.
— de mercure (action de IH), 258.
BIURET, 376.
BLEU d'aniline, 524.
BORE (Nouveaux composés organiques du), 89.
BROME, 442.
BROMURE d'éthylène, 107, 245.
— de brométhylstrychnine, 107.
— de butylène dibromé et isomères, 162.
— d'éthylène (réaction de KS sur le), 389.
BROMURES d'éthyle bromés, 386, 507.
BROOKITE artificielle, 558.
BRUCINE, réactif de AzO^2 , 397.
BUTYLENE, 496.

- CADMIANILE**, 661.
- CAMPHRENE**, 205.
- CANCERÈTE**, 424.
- CARBONATE d'alumine**, 551.
- d'alumine et de chaux, 363.
- d'ammoniaque et de magnésie, 400.
- Carbure**, 218.
- de chaux (fusion), 612.
- de chrome, 551.
- de glucine, 551.
- des sesquioxides de fer, 551.
- CARBONE (Dosage)**, 431.
- CARBURE d'hydrogène** (Gaz), 139.
- CARBURES d'hydrogène (Synthèse de)**, 51.
- dans un schiste bitumineux, 184.
- polymères, 461.
- CATALYSE de l'oxygène**, 187.
- CÉ-UM**, 550.
- CHALEUR spécifique du thallium**, 81.
- CHALEURS spécifiques**, 482, 484.
- CHLORATE de potasse** (dissolution en contact de MnO₂), 9.
- CHLORE**, 442.
- CHLORÉTIDE borique**, 59.
- CHLORHARMINE**, 474.
- CHLORHYDRATE d'ammoniaque** (dissociation), 75.
- CHLOROBENZOL**, 134.
- CHLOROXYDE de carbone** (Voyez Acide chlorocarbonique).
- CHLORURE de sodium dans l'urine**, 223.
- de camphoryle, 206.
- de fumaryl, 81.
- de dibromosuccinyle, 32.
- de chaux (analyse), 208.
- de benzoïle, 418.
- de Brome, 445.
- d'iode (action sur C²H⁴ et C²H²), 500.
- CHLORURES métalliques, action de AzO² et AzO³Cl**, 445.
- de cuivre (action de l'ammoniaque), 11.
- CHOLESTÉRINE dans le bile**, 420.
- CHOLINE**, 159.
- CHRYSANILINE**, 96.
- CINCHONINE**, 103, 106.
- COBALT (poids atomique)**, 606.
- CINE végétale**, 470.
- CODEINE**, 574.
- COLLYRITE**, 362.
- CONINE**, 45.
- COQUILLES d'œuf**, 430.
- CRISTALLOCHIMIQUES (Notices)**, 601.
- CRYOLITE**, 400.
- CUIVRE. Dosage**, 407, 553.
- Purification, 490.
- Action de l'air et de l'ammoniaque, 491.
- (Equivalent du), 553.
- CUIVRE ORIS**, 610.
- CUPRANILE**, 67.
- CYANILINE**, 418.
- CYANOGENE. Action de l'aldéhyde**, 502.
- CYANOTOLUIDINE**, 418.
- CYANINE**, 100.
- CYANOFERRURE de potassium** (emploi dans les analyses), 23.
- CYANURE d'acétyle**, 333.
- de fer, de cuivre et de potassium, 404.
- DÉCHÉNITE**, 18.
- DENSITÉS de vapeur**, 439, 434, 437, 438, 481, 482.
- DESCLOZITE**, 18.
- DIAMYLE**, 22, 282.
- DIAMINES isomères**, 571.
- DIFFUSION**, 187.
- des vapeurs, 289.
- des gaz à travers les corps poreux, 546.
- DIGLYCOLATE, acide d'ammoniaque**, 43.
- DIMÉTHYLAMINE**, 43.
- DIMÉTHYLOXAMATE d'éthyle**, 44.
- DINITROPHÉNYLE**, 265.
- DIAMIDOPHÉNYLE**, 285.
- DIOPSIDE**, 261.
- DISÉLÉNIOPHOSPHATE d'éthyle**, 133.
- D.SOCIATION de l'eau**, 120, 189.
- de CO², 448.
- DISTILLATION des liquides mélangés**, 461.
- DOMEYKITE**, 325.
- Eau (Dissociation)**, 120, 189.
- minérale de Biter, 156.
- oxygénée, 547.
- Eaux iodurées**, 14.
- EPIDOTE**, 326.
- ERYTHRITE**, 469.
- ERYTHROGLUCINE**, 504.
- ESSENCE de rose**, 159.
- ETAIN (Combinaisons)**, 256.
- ETHER acétique** (Voyez Acétate d'éthyle).
- azoteux. (Voyez Azote d'éthyle.)
- iodhydrique. (Voyez Iodure d'éthyle.)
- perchlorique. (Voyez Perchlorate d'éthyle.)
- acétoacétique, ou acétoglycolique, 210.
- ETHERS chlorocarboniques** (Action de C²H²Zn et C²H²Zn²), 582.
- composés (Action sur les alcools), 597.
- mélangés. (Voyez MÉLANGES.)
- (Action de H sur les), 463.
- (Caractères de pureté), 459.

ETHIDE borique, 39.
ETHYLENE monosulfureux, 269.
— disulfureux, 269.
— (Action du chlorure d'iode), 500.
ETHYLTOLULURE, 417.

FABRIE. (Voyez CUIVRE CRU.)

FER (Atomicité; combinaisons nouvelles du), 342.
— oxydulé titanifère, 301.
— métorique. Action des acides, 608.
FERGUSONITE, 127.
FERMENTATION, 430, 624.
— particulière du sucre de canne, 93.
— en présence d'infusoires, 331.
FLUOR, 3.
FLUORINE bleue, 547.
FLUORURE de titane, 558.
FLUORURES, 546.
— alcalins (action de la magnésie), 451.
FLUOTUNGSTATES, 33.
FORMAMIDE, 307.
FORMES cristallines au microscope, 96.
FORMULES atomiques, 178.
FUCHSINE (formation de la), 65.

GAIAC (résine de), 271, 391.
GAZ volcaniques, 447.
GÉLATINE végétale, 384.
GLUTEN, 110, 156.
GLYCÉRINE (action du brome sur la), 369.
— transformation en sucre, 371.
GLYCÉRIQUES (sulfhydrates), 364.
GLYCOL. Action du chlore, 140.
— disaliclique. (Voyez BISALICYLATE d'oxyde d'éthylène.)
GLYCOLS (synthèse du), 509.
GLYCOLAMIDE, 212.
GOMME. Action des matières albuminoïdes, 526.
GRAISSES (oxydation des), 151.
GYROLITE, par M. How, 18.

HARRISITE, 325.
HEXYLIQUES (combinaisons), 564.
HARMINE, 471.
HUILE légère de houille, 408.
HYDRATE d'acide sélénieux, 445.
— d'amylène (dérivé), 502.
HYDRATES de sesquioxyde de cobalt, 401.
HYDROBERBÉRINE, 426.
HYDROGENE (spectre de l'), 333.
— naissant par le zinc et l'ammoniaque (réactions), 616.

HYDROGENE carboné. (Voyez CARBURES d'hydrogène.)
HYDRURE d'arsenic solide, 603.
HYDRURES des radicaux alcooliques, 497.
HYPOSULFITE double nouveau, 608.

INDICES de réfraction des composés homologues, 252.
INDIGO et sels mercuriques, 522.
INDIGOTINE, 518.
INDIUM (Nouveau métal), 604.
INFUSOIRES vivant sans oxygène libre, 223.
IODE, 442.
IODURE d'amidon, 115, 278, 615.
— d'éthyle, 468.
IODURES des radicaux alcooliques, 408.
ISATINE, 518.
ISOMÉRIE (cas d').

JAUNE végétal, 108.

KÉROLITE, 328.
KOBALTNICKELITES, 360.
KOBELLITE, 259.
KOKSCHAROWITE, 359.
KUPFERITE, 358.

LAURATES, 568.
LÉOPARDITE, 326.
LEUCANILINE triphénylique, 525.
LICHENS (principes immédiats des), 503.
LITHIUM dans une météorite, 16.

MANNITE dérivée du sucre, 47.
— des olives, 48.
MAGNÉSIE. (Action sur les fluorures alcalins), 451.
— Séparation des alcalis, 495.
MARRONS d'Inde. (Recherche sur les), 219.
MATIÈRE cristallisable du fusain, 92.
MATIÈRES sulfurées (production), 478.
MÉLAMPYRINE, 379.
MELLATE d'éthyle, 218.
— de méthyle, 218.
— d'amyle, 218.
MÉLETINE, 383.
MÉLINE, 108, 383.

MERCURE (recherche du), 203.
 — Dosage, 274.
MÉTAMORPHOSES ALCOOLIQUES, 624.
MÉTÉORITE d'Uden, 15.
 — du Cap, 16.
 — de Tula, 454.
 — d'Alexandrie, 455.
 — du Mexique, 609.
MÉTHIDE borique, 90.
MÉTHYLCAMPHRENE, 206.
MÉTHYLCAPRINOL, 139, 140.
MICA, 16.
MILLERITE, 325.
MOLYBDATES, 403.
MOLYBDÈNE (composés). Action du sulfocyanure de potassium, 553.
MONOTOLUYLURÉE, 417.
MORIN, 382.

N

NARCÉINE, 574.
NARCOTINE, 575.
NATRON (eaux des lacs à), 13.
NICKEL. Dosage, 407.
 — Poids atomique, 607.
NIORIUM. (Minéraux niobifères), 127, 491.
NITRATES. (Voyez AZOTATES.)
NITRITES. (Voyez AZOTITES.)
NITRAZOXYBENZIDE (Basé de la réduction du), 103.
NITROSULFURES, 320.

EGIRINE, 456.
ENANTHOL, 246.
OPERCULE de l'escargot, 431.
OPIUM (Alcaloïde de l'), 574.
ORCINE, 567.
ORGANOMÉTALLIQUES (Composés), 594.
ORTHITE, 361.
 Os de poissons, 431.
OXALATE d'alumine et de soude, 143.
OXYCINCHONINE, 103.
OXYDE d'argent cristallisé, 258.
OXYDE de carbone. Combinaisons avec le potassium et dérivés, 143.
 — de diamylène, 332.
 — de propyle, 617.
 — de vinyl-strychnine-ammonium, 107.
 — de zinc hydraté cristallisé, 64.
OXYGÈNE (action sur le sang), 548.
 — allotropique, 318.
 — (catalyse de l'), 187.
OZONE, 3, 193, 253, 318, 319, 420, 560.

P

PAPAVÉRINE, 574.
PARACARTHAMINE, 382.
PARANILINE et dérivés, 95.

PERCHLORATE d'éthyle, 136.
PEROXYDE de manganèse (action sur le chlorate de potasse), 9.
PÉTROLE d'Amérique, 226, 408.
PHÉNARSENYLAMMONIUM, 519.
PHÉNYLE (Dérivés du), 265.
PHOSPHATE de soude, action sur CO₂, 399.
PHOSPHATES cristallisés, 534.
PHOSPHORE (Spectre du), 495.
 — (recherche du), 562, 614.
PHYTOMÉLINE, 108.
PÎLE de Smithson modifiée, 203.
PLANÉRITE, 358.
PLATRAGE, 279.
PLEURÉTIQUES (épanchements), 341.
PLOMB (coloration rouge du), 96.
PLOMBÉTETRAMÉTHYLE, 595.
PLUIE de terre, 286.
POUDRE à tirer (Combustion), 616.
PRESSION (Influence sur la dissolution des sels), 251.
PROPYLÈNE. Action du chlorure d'iode, 500.
PROPYLIQUES (Combinaisons), 617.
PROTOCHLORURE de carbone, 245.
PROTOXYDE de cuivre Cu²O (action sur les dissolutions d'argent), 199.
PSEUDODIMORPHISME, 290.
PUTRÉFACTION, 479.
PYROPE, 325.
PYROXYLINE (action de l'ammoniaque), 114, 289. — Sa combustion, 613.

QUERCÉTINE, 332, 505, 506.
QUININE (combinaison avec l'anisol), 153.
QUINOLÉIQUE (dérivés des monamines tertiaires de la série), 99.

RÉSINE de gailac, 271.
ROBIMÉLINE, 383.
ROBININE, 505.
ROSANILINE, action de l'aniline, 524.
 — triphénylique, 524.
RUBIDIUM. Extraction, 6.
 — Préparation, 65.
 — (Combinaisons du), 254.
RUTILE artificiel, 558.

SAMARSKITE, 127, 360.
SAPONINE (Voyez APHRODESINE), 219.
SCHISTES bitumineux (Hydrocarbures extraits des), 134.
SCOLOPSITE, 261.
SÈL ammoniac (Voyez CHORHYDRATE d'ammoniaque).

- SELS** (Double décomposition), 393.
 — quadruples, 256, 356.
 — de Cr^{20} , 402.
SÉLÉNIURE de phosphore (Action sur l'alcool), 135.
SESQUICHLORURE de carbone, 245.
SILICIUM (Nouveaux composés organiques du), 174, 238.
 — (Poids atomique du), 178.
SILICOTUNGSTATES, 83.
SOLANINE, 154.
SOUFRE (Propriétés nouvelles du), 77.
 — Action de l'eau et des sels alcalins, 488, 489.
 — Action sur les matières organ., 496.
SPATH fluor bleu, 547.
SPARTÉINE, 381.
SPECTRALE (Analyse), 129.
SPINELLE, 86.
SPORES dans l'atmosphère, 527.
STANNÉTHYLE (Composés du), 137.
STANNOSANILE, 67.
STANNICANILE, 67.
STAUROTIDE, 16, 326.
STRONTIUM dans une météorite, 16.
STRYCHNINE, 107.
SUCRE. Transformation en mannite, 47.
 — Transformation isomérique par un ferment spécial, 93.
SULFATE de thallium, 453.
SULFHYDRATES glycériques, 364.
SULFOCARBONATE d'éthylène, 618.
SULFOCYANURE de chromammonium, 404.
 — de chromammonium, 404.
 — de potassium (Action sur les composés de molybdène), 553.
SULFURE d'antimoine, 12.
 — cobaltotnickelifère, 260.
SULFURES de fer, 323.
SYNTHÈSE de carbures d'hydrogène, 51.
 — de l'acide leucique, 70.
 — des alcools polyatomiques, 217, 509.
SYNTHÈSES de corps organiques par ClO aqueux, 509.
SZAJBELVITE, 610.
- T**
- TEMPÉRATURES** élevées (détermination des), 433.
THALLIUM, 81.
 — chaleur spécifique, 81.
 — Conditions de son dépôt dans les chambres de plomb, 122.
 — dosage, 352.
- THALLIUM** dérivés ammoniacaux du per chlorure, 354.
 — extraction, composés, 451.
 — dans les eaux minérales, 605.
TITANIFÈRE (fer oxydulé), 201.
TOLUÈNE, dérivés, 72.
 — bichloré, 179.
 — trichloré, 73, 179.
TOLUIDES, 520.
TOLUIQUES (composés), 416.
TOLUTURÉE, 417.
TOLUIDINE, rôle dans la formation des couleurs d'aniline, 522.
TOURBE, 428.
TOURMALINE, 16.
TREMOLITE, 261.
TRIMETHYLAMINE, 420, 423.
TUNGSTATES, 83, 403.
TUNGSTÈNE (combinaisons du), 124, 197.
TYRITE, 128.
TYROSINE, 378.
- U**
- URANE** (oxyde d'). Dosage, 27.
URATES, 431.
UREE, 223.
UREES, 619.
URINE des herbivores, 223.
- V**
- VANADITE**, 18.
VERMILLON d'antimoine, 12.
VERRE attaqué par l'eau, 562.
VIVIANITE, 260.
VOLUMES spécifiques, 543.
- W**
- WAGNERITE** artificielle, 554.
- X**
- XENTLAMINE**, 97.
- Z**
- ZINC** (Action sur SO^2), 5.
 — Dosage, 407.
ZINCANILE, 66.
ZINC-ETHYLE, préparation, 88.
 — réactions, 242.
ZINC-METHYLE. Préparation, 594.





